

52552 7102
ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

52532

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS IV

SUPPLEMENTUM

SYMPOSIUM ON COMPLEX CHEMISTRY

KOMPLEXCHEMISCHES SYMPOSIUM

SZEGED, 21-23 November, 1958

**SZEGED, HUNGARIA
1958**

1962 JUL 3

Redigit
ÁGOSTON BUDÓ

Edit
Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis

Editionem curant
M. T. Beck et J. Császár

Nota
Acta Phys. et Chém. Szeged

Szerkeszti
BUDÓ ÁGOSTON

Kiadja
a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Technikai szerkesztők
Beck Mihály és Császár József

Kiadványunk rövidítése :
Acta Phys. et Chem. Szeged



OPENING ADDRESS

By Z.G.SZABÓ

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

As chairman of the Szeged Branch of Hungarian Chemical Society I offer a very hearty welcome to you. It is encouraging to see such a gathering of Hungarian chemists and we are grateful to you for contributing to the success of this conference by your lectures or by taking part in the discussions.

The fact that such a number of us gathered here - I think - convincingly emphasizes the stress which lays upon the research in complex chemistry. Ours is an age the speedy development of reborn inorganic chemistry and in this progress the complex chemistry plays a great part. The interest in complex chemistry has a number of reasons.

The researches in complex chemistry emerged new problems concerning a basic problem in chemistry; that of the chemical bond - but at the same time these examinations were a considerable contribution to a better knowing of the nature of chemical bond. There had been prepared compounds containing ions of unfamiliar valency-state among these compounds with central metal atom of zero oxidation number. The role of π electrons in the chemical bond was for a long time treated only by organic chemistry. I think it is not going too far to assert that inorganic chemistry - and mainly complex chemistry - helped in revealing the nature of π electrons and their bond-forming abilities.

After a longer pause the complex chemical view helped a better and more exhaustive knowing of electrolytic solutions. The complex compounds are transitional in many aspects between organic and inorganic compounds. This transition rendered possible - and will do in the future - the experimental methods developed in organic chemistry being applied in examining this group of compounds.

But complex chemistry is not confined only to organic or inorganic chemistry. In living processes many complex bonded metal ions have a decisive role. I think it is sufficient to point only to hemoglobine, catalase or B_{12} vitamines. The study of metal complex models is one of the best methods to solve the problem of mechanism of enzyme-action.

Efforts in complex chemistry are not only of theoretical importance. We know that the application of complexes as catalysts is in certain organic syntheses today indispensable. The separation of rare earth elements, their industry-scale production by ion exchange resins - all happen by means of their complex compounds. The role of researches in complex chemistry is most striking in the advance of analytical chemistry. The masking and the complexometry - what is the most versatile among volumetric methods - all are based on the researches in complex chemistry.

The straight consequence of this enormous progress is that lectures on complex chemical researches are frequently read at different

congresses and from 1950 there have been held several congresses dealing only with problems of complex chemistry.

The present symposium, convened under the auspices of The University of Szeged and The Szeged Branch of Hungarian Chemical Society aims to survey today's inland researches in complex chemistry.

In Hungary complex chemistry had been evolved in a relatively smaller degree than other fields of chemistry. In the second half of the last century Károly Than and his school examined several complex systems. However, these researches were rather isolated ones. After First World War numerous drifts of complex chemistry to light in our country, too. So Gyula Gróh started examinations on metal complexes of proteins which is carried on nowadays by his associates and their results will be heard at this symposium. Árpád Kiss and his school were pioneers in the spectroscopy of complex compounds. Absorption curves taken up from the thirties are the starting points of a good deal of theoretical works. At the same time in Szeged we also carried out electrochemical investigations in order to determine the stability of Cu(I) complexes. In present time, too, a systematic and intensive research in complex chemistry goes on in Szeged and therefore it was reasonable to organize this symposium at our University.

On glancing at the program of this symposium from which analytical works are intentionally left, we may state that present researches in complex chemistry in Hungary are dealing just with problems standing in centre of general interest, too, and we may hope this symposium means not only a survey of results reached so far but the starting of a new evolution, the raising of new problems.

As a close I wish thank the Council of University and The Hungarian Chemical Society for their moral and financial support which rendered possible this symposium to be organized. We hope their efforts helped the development of chemical sciences in this country.

LICHTABSORPTION DER KOMPLEXE DER IONEN MIT GLEICHER d-ELEKTRONENZAH

Von A. KISS

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität
Szeged

Diesmal wird die Frage kurz besprochen, wie die Struktur der Absorptionskurven der Koordinationskomplexe der Ionen mit gleicher d-Elektronenzahl von der Ladung des Zentralions und von der Ordnungszahl des Elementes abhängt.

1. Einfluss der Ladungszahl der Ionen

Wie bereits erwähnt wurde [1], hängt die Stärke des Potentialfeldes der Komplexe bei gleichen Parameterwerten (Bindungsabstand, Ladung des negativen Ions, Dipolmoment der Liganden, Symmetrie der Komplexe) auch von der Ladungszahl des Zentralions ab. Die Folge davon ist die Zunahme der Abstände der Banden $\bar{\nu}$ und deren Verschiebung nach den kürzeren Wellen bei den Komplexen der Ionen mit grösserer Ladungszahl. Der kleinere Ionenradius der höher geladenen Ionen erhöht durch Verringerung des Bindungsabstandes $\bar{\nu}$, auch die Stärke des Komplexfeldes somit auch den Grad der Term aufspaltung. (Tabelle 1) [2].

Wenn auch diese mit quantenmechanischen Berechnungen bekräftigten Folgerungen in allen drei Perioden der Übergangselementen gültig sind, aus später ersichtlichen Gründen sollte man die Absorptionskurven der Komplexe der Ionen mit gleicher d-Elektronenzahl (Tabelle 2) der in derselben Übergangsperiode gehörigen Elementen mit gleichen Liganden miteinander vergleichen.

Die Anführung von zutreffenden Beweisbeispielen werden durch den Umstand erschwert, dass von den Ionen mit gleicher d-Elektronenzahl gewisse Oxydationszustände der Elementen sehr instabil sind, wodurch die genaue Ausmessung der Kurven ihrer Komplexe erschwert wird, bzw. dass diese Oxydationszustände nur mit gewissen Liganden bei deren kovalenten Bindungen stabilisiert werden können. Diese Komplexe, da die gestellte Frage nur bei elektrovalenten Verbindungen mit normalem Paramagnetismus beantwortbar sind, fallen als Beweisbeispiele selbstverständlich aus.

Zur Beantwortung der Frage wären die Komplexe mit d^1 -Elektronen, wegen des einzigen Terms 2D des Gaselements besonders geeignet. Die Lichtabsorption der Ti (III)-Komplexe ist gut bekannt [3], [4], diese von V (IV) sind wegen der Bildung des VO-Ions schwer studierbar [5], soviel ist aber feststellbar, dass Banden $\bar{\nu}$ in dem kurzwelligeren Spektralgebiet liegen. Auch bei d^2 - und d^3 -Elektronen findet man keine entsprechenden Beispiele (Tabelle 2).

Bei d^1 -Elektronen (Grundterm 2D) können die Kurven der Komplexe von Cr (II) und Mn (III) miteinander verglichen werden. Als Bestätigung des Gesagten liegt die Bande $\bar{\nu}$ beim Ionenhydraten von Cr (II) [6] bzw. Mn (III) [7] bei 710 bzw. 540 m μ .

Tabelle 1

Ionen-Radien

I. Periode			II. Periode		
Ti	2+	0,80	Mo	4+	0,68
	3+	0,69	Ru	4+	0,65
	4+	0,64	Rh	3+	0,68
V	2+	0,72	Pd	2+	0,80
	3+	0,65		4+	0,65
	4+	0,61	III. Periode		
	5+	0,4			
Cr	2+	0,83	W	4+	0,70
	3+	0,64		6+	0,62
	6+	0,35	Re	4+	0,72
Mn	2+	0,91		7+	0,56
	3+	0,79	Os	4+	0,88
	4+	0,52		6+	0,71
Fe	2+	0,82	Ir	4+	0,66
	3+	0,67	Pt	2+	0,80
Co	2+	0,82		4+	0,65
	3+	0,64			
Ni	2+	0,78			

Tabelle 2

d^1 und d^9 , Grundterm 2D	d^3 und d^7 , Grundterm 4F
I. Ti (III), V(IV), Cu (II)	I. V(II), Cr(III), Mn(IV), Co(II), Ni(III)
II. Ag(II), Mo(V)	II. Mo(III), Rh(III)
III. Ta (IV), W (V)	III. W (III), Ir (II), Pt (III)
d^2 und d^8 , Grundterm 3F	d^4 und d^6 , Grundterm 5D
I. Ti (II), V(III), Cr (IV), Ni (II)	I. Cr(II), Mn(III), Co(III), Fe(II)
II. Pd(II), Mo(IV), Ru(VI)	II. Mo(II), Ru(IV), Rh(III), Pd(IV)
III. W(IV), Pt(II), Os(VI), Au(III)	III. Os(IV), Ir(III), Pt(IV)
d^5 , Grundterm 6S	
I. Mn(II), Fe(III)	II. Ru(III), Rh(IV)
	III. Ir(IV), Os(III)

Bei d^6 -Elektronen (Grundterm 5D), trotz des Vorliegens eines reichen Versuchsmaterials (Fe(II) und Co(III)-Komplexe) kann die Frage wegen des diamagnetischen Verhaltens der Co(III)-Komplexe nicht studiert werden.

Bei d^7 , d^8 und d^9 -Elektronen sind zwei genug stabile isoelektronische Ionenpaare nicht bekannt.

Zur weiteren Bekräftigung des Gesagten sind experimentelle Untersuchungen im Gange.

2. Einfluss der Ordnungszahl des Elementes

Wegen der abschirmenden Wirkung der inneren Elektronenschalen ist das, durch die Ladungszahl des Zentralions hervorgerufene Kraftfeld bei den Komplexen der Elemente der zweiten und dritten Übergangsperiode kleiner. Demzufolge liegen die Banden b zueinander näher und werden nach den längeren Wellen verschoben. Diese Folgerungen werden durch die bei den Cr(III)- und Mo(III)-Komplexen mit d^3 -Elektronen (Grundterm 4F) ausgeführten Perturbationsrechnungen [8], [9], bzw. durch die experimentellen Daten (Tabelle 3) bestätigt.

Tabelle 3

Ligand	Banden b	
	Cr(III)	Mo(III)
H_2O	586	625
	414	357
Cl^-	668	526
	484	416
Oxalat	580	-
	420	-
CN^-	374	-
	265	-

Bei den Mo(III)-Komplexen [9] werden nämlich die zwei Banden b nach den längeren Wellen verschoben, bei den Re(IV)-Komplexen [10] ist die Bandenverschiebung noch stärker (Tabelle 2), wobei auch die Zunahme der Ladungszahl eine Rolle spielen wird.

In den höheren Perioden nimmt die Intensität der Banden b und c, wegen des teilweisen Ungünstigwerdens der Koppelung von RUSSEL-SAUNDERS zu, ausserdem werden sie wegen der stärkeren Multiplettaufspaltung breiter.

3. Störende Wirkungen

Mit der Zunahme der Ladung des Zentralions und der Ordnungszahl des Elementes sind die folgenden, die Beantwortung der gestellten Fragen erschwernenden Erscheinungen verknüpft.

Die Termüberschneidung

Mit der Zunahme des Kraftfeldes des Komplexes wird die Verschiebung der Spaltterme der einzelnen Termen des Gations je stärker. Bei gewisser Feldstärke werden alle Spaltterme des Grundterms durch den am tiefsten liegenden Spaltterm eines höher liegenden Terms überschritten. Durch das anomale magnetische Verhalten der Komplexe wird die Termüberschneidung angezeigt. Die Tabelle 4 zeigt, welcher Term des Gations Grundterm wird. [11]

Tabelle 4

	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹
Schwaches Feld	² D	³ F	⁴ F	⁵ D	⁶ S	⁵ D	⁴ F	³ F	² D
Starkes Feld	² D	³ F	⁴ F	³ G, ³ H	² H, ² I	¹ I	² G, ² H	³ F, ¹ G	² D

Im Sinne des bereits Gesagten erwartet man bei den Komplexen der höher geladenen Ionen das häufigere Vorkommen der Termüberschneidung. Als Beispiel kann das Verhalten der Fe(II)- und Co(III)-Komplexe mit d⁶-Elektronen angeführt werden. In dem Falle sollten die Komplexe wegen des Grundterms ¹I (Tabelle 4) diamagnetisch sein.

Bei keinem Fe(II)-Komplex konnten wir bis jetzt die Termüberschneidung nachweisen. Demgegenüber sind alle Co(III)-Komplexe, Co(III)-Hexafluorid ausgenommen, diamagnetisch. Bei diesem, dem Grundterm ⁵D entsprechend, erscheint eine Bande b bei 540 mμ [12]. Bei den übrigen diamagnetischen Co(III)-Komplexen mit O_h-Symmetrie erscheinen zwei Banden b. Dies Verhalten wird bei elektrovalenter Bindung und mit Termüberschneidung erklärt [11], [13]. Demgegenüber sprechen alle physikalische Eigenschaften der Co(III)-Komplexe für ihre kovalente Bindung. Dieser Widerspruch kann mit der Entstehung von Adagerungskomplexen (4 s 4 p 4 d² Bahnhybridisation) und mit der durch das starke Komplexfeld verursachten Termüberschneidung eliminiert werden.

In dem Ni(II)-Dimethylglyoxim Komplex, in alkalischer Lösung kam das Ni(II) zu Ni(IV) oxidiert werden. [14]. Als ein Zeichen der Termüberschneidung enthält der Komplex zwei Banden b bei 540 und 446 mμ [15]. Im Falle des Grundterms ⁵D erwartet man nämlich nur eine Bande b [1], [16].

Änderung der Bindungsart

Bei der Ausbildung der dativen kovalenten Bindung der Komplexe spielt die Elektronenaffinität des Zentralions und des betreffenden Atoms des Liganden eine Rolle. Selbstverständlich wird die Elektronenaffinität dieses Atoms

durch die mit ihm verbundenen Atomen des Liganden beeinflusst. Bei gleicher d-Elektronenzahl, im Sinne des bereits Gesagten, erwartet man bei den Komplexen von höher geladenen Ionen das häufige Vorkommen der kovalenten Bindung. Ausser dem, erleichtert der weniger positive Charakter der Elemente der zweiten und dritten Übergangsperiode, in Übereinstimmung mit den Versuchsdaten, die Ausbildung der kovalenten Bindung.

Dass bei den, in derselben Periode gehörigen Ionen mit gleichen d-Elektronenzahl ausser der Ladungszahl des Zentralions auch andere Faktoren bei der kovalenten Bindung eine Rolle spielen, zeigt das Verhalten der Fe(II)- und Co(III)-Komplexe.

Wegen des Ausfalls der Termüberschneidung [1], [16] sollten die bis jetzt untersuchten diamagnetischen Fe(II)-Komplexe kovalent gebunden sein. Demgegenüber konnte man bis jetzt keine diamagnetischen Co(III)-Komplexe, bei welchen die Banden b' ausfallen, darstellen.

Neben der elektrovalenten und kovalenten Bindung unterscheidet man auch eine dritte Bindungsart mit teilweiser Paarung von d-Elektronen, welche nach quantenmechanischen Berechnungen bei niedrigerer Symmetrie der Komplexe energetisch stabil sein sollte [17]. Als Beispiel kam das Verhalten der Fe(III)-Ala-ninkomplexe, welche drei ungepaarten d-Elektronen entsprechend paramagnetisch sind, erwähnt werden [18]. Im Falle der Termüberschneidung sollten dagegen die Komplexe einem d-Elektron entsprechend paramagnetisch sein (Tabelle 3).

Auch die teilweise Ausbildung von Molekularbahnen und die von O_h abweichende Symmetrie der Komplexe kam störend wirken. Ohne eingehendere Besprechung sollte man nur erwähnen, dass in solchen Fällen die Benutzung von Dq -Parametern gute Dienste leisten kann [13], [19].

Die störenden Wirkungen erschweren also die experimentelle Untersuchung der gestellten Fragen. Trotzdem sind auch die Ausnahmefälle bei der Untersuchung der Strukturfragen der gelösten Komplexe verwertbar. Die Aufklärung der die Abweichungen hervorrufenden Ursachen wirkte auch auf die Weiterentwicklung der Theorie der Lichtabsorption der Koordinationskomplexe befördernd. Der Kürze wegen kam diese Frage nicht besprochen werden.

Literatur

- [1] Kiss, Á.: Acta Phys. et Chem. Univ. Szeged N.S. 2, 100 (1956).
- [2] Landolt-Börnstein, 6. Auflage I.Band Teil 4., S. 522.
- [3] Ilse, F. E., H. Hartmann: Z.phys. Chem. 197, 239 (1951).
- [4] Hartmann, H., H. L. Schläfer: Z. phys. Chem. 197, 16 (1951).
H. Hartmann, H. L. Schläfer, K.H. Hauser: Z. anorg. allg. Chem. 284, 163 (1956).
- [5] Jörgensen, C.K.: Acta Chem. Scand. 11, 73 (1957).
- [6] Schläfer, H.L., H. Skodulek: Z. phys. Chem. N.F. 11, 277 (1957).
- [7] Waterburg G.R., D.S. Martin: J. Am. Chem. Soc. 75, 4165 (1952).
- [8] Hartmann, H., H.H. Kruse: Z. phys. Chem. N.F. 5, 9 (1956).
- [9] Hartmann, H., H.H. Schmidt: Z. phys. Chem. N.F. 11, 234 (1957).
- [10] Jörgensen, C.K.: Acta Chem. Scand. 9, 710 (1955).
- [11] Tanabe, Y., S. Sugano: J. Phys. Soc. Japan 9, 753, 766 (1954);
11, 864 (1956).
- [12] Jörgensen, C.K.: Acta Chem. Scand. 8, 1502 (1954).
- [13] Orgel, L.E.: J. Chem. Phys. 23, 1004 (1955).
- [14] Feigl, F.: Ber. 57, 758 (1924).
- [15] Fergusson, R.C., Ch. Bantes: Anal. Chem. 23, 448 (1951).
- [16] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 17, 225 (1958).
- [17] Griffith, I.I.: J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 1 (1956).
- [18] Bayer, E.: Experientia 11, (1955); Bayer, E., K.H. Hauser: Naturwiss. 42, 125 (1955).
- [19] Jörgensen, C.K.: Acta Chem. Scand. 9, 1362 (1955); 10, 500, 518 (1956).

ÜBER DIE LICHTABSORPTION DER METALLKOMPLEXE DES BIS-(SALICYL-ALDEHYD)-ÄTHYLENDIIMINS UND DES BIS-(ACETYL-ACETON)-ÄTHYLENDIIMINS

Von J. CSÁSZÁR

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

Mit Hilfe der Term aufspaltungstheorie [1], [2], [3], [4], [5], [6] wird der Lichtabsorptionsmechanismus der Metallkomplexe des bis-(Salicylaldehyd)-Äthylendiimins (SAED) und des bis-(Acetylaceton)-Äthylendiimins (AED) kurz besprochen.

Die Verbindungen SAED und AED sind wirkliche tetradentate Liganden. Wie bei SAED auch bei AED steht die saure Form mit seiner Ketoform in Gleichgewicht [7], [8] und die saure Form wird durch eine H-Brücke stabilisiert [9], [10]. Nach Dipol- und magnetischen Messungen [11], [12] sind die Komplexe planar-tetragonal. Diese Komplexe können in gelöstem Zustand zwei dipolartige Lösungsmittelmoleküle einbinden [5]. Wegen der grossen Stabilität nimmt man eine Polarisierung der Ligand-Elektronen an und auch dass das Metall im π -Elektronen-system der zwei konjugierten Ringe teilnimmt [13].

Bei den untersuchten Komplexen - auch im Falle der Bindung der zwei Lösungsmittelmoleküle - muss man die niedrige Symmetrie C_{2v} annehmen [5], bei welcher im Falle einer elektrovalenten Bindung und schwachen Wechselwirkung [6] 2L Banden b auftreten würden. Man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass der Grundterm bei den Chelat-Komplexen wegen des starken Kraftfeldes nicht derselbe ist, wie bei dem Gasion. [6] und dass die Banden nach kurzen Wellen verschoben werden. Darum ist die Erkennung der kurzwelligsten Banden b wegen der Eigenabsorption der Liganden schwer.

Das AED hat nach unseren Aufnahmen (Fig. 1, Kurve I, in den folgenden kurz I/1) zwischen 305-325 m μ eine hohe, doppelte Bande. Diese Bande entspricht entweder dem Elektronenübersprungsprozess im H-Chelat [14], oder dem mesomeren System von $-N \approx C \cdot C = C - O -$ [15]. In basischer Lösung ist das Spektrum unverändert, in saurerer Lösung bekommen wir die deformierte Bande des Acetylacetons zurück. In der Kurve von SAED (I/2) sind vier scharfe Banden zu finden. In saurerer Lösung wird die Verbindung zersetzt, in basischer Lösung erhalten wir aber ein ganz neues Spektrum, das der Bildung eines Na-Salzes oder eines Na-Chelat-Komplexes entspricht [16] (I/3).

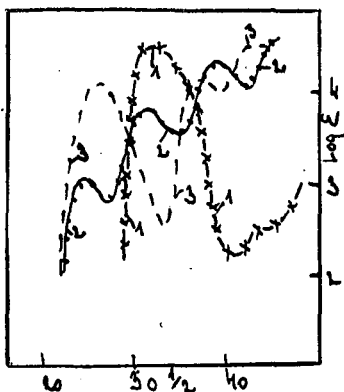


Fig. 1. Kurve 1: AED in Äthanol (cc: 0,00052); Kurve 2: SAED in Äthanol (cc: 0,00032); Kurve 3: SAED in 0.1 n HCL-Äthanol (cc: 0,00032).

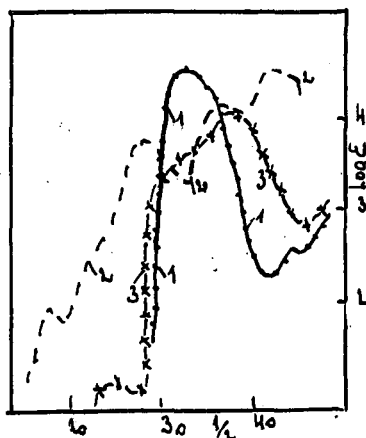


Fig. 2. Kurve 1: AED; Kurve 2: Ni(II) AED in Äthanol (cc: 0,0127) Kurve 3: Ni(II) AED in 0.1 n HCL-Äthanol (cc: 0,00164).

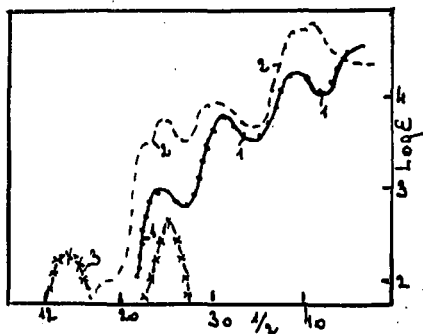


Fig. 3. Kurve 1: SAED; Kurve 2: Ni(II) SAED in Äthanol (cc: 0,000134); Kurve 3: $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (mit log 2,0 nach oben versch.

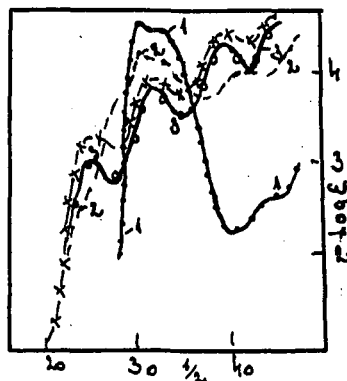


Fig. 4. Kurve 1: AED; Kurve 2: Pd(II) AED in Äthanol (cc: 0,00129); Kurve 3: SAED; Kurve 4: Pd(II) SAED in Äthanol (cc: 0,00152).

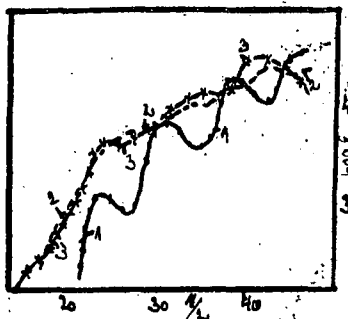


Fig. 5. Kurve 1: SAED ; Kurve 2: Fe(III) SAED-OH in Äthanol (cc: 0,00054); Kurve 3: Mn(III) SAED-OH in Äthanol (cc: 0,00095).

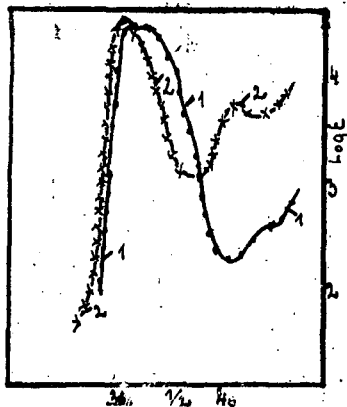


Fig. 6. Kurve 1: AED; Kurve 2: Cd(II) AED in Äthanol (cc: 0,000935).

Die Ni(II)- und Pd(II)-Ionen haben zwei ungepaarte d-Elektronen. Die Kurve des Ni(II) SAED-Komplexes (3/2) ist ähnlich, die des Pd(II) SAED-Komplexes (4/4) ganz gleich dem Spektrum der Liganden [5]. Auf Grund des Spektrums muss man für beide Komplexen eine kovalente Bindung annehmen. Die Absorptionskurve des Pd(II) AED (4/2) zeigt bei 345 und 240 mμ zwei Elektronenübersprungsbanden d. Die Kurve des Ni(II) AED-Komplexes (2/2) zeigt bei 574 bzw. 460 mμ eine Bande bzw. eine Inflexion, was auf das Auftreten der zwei Banden b hinweist.

Beim Spektrum des Cu(II) AED-Komplexes (3d⁹) ist die hohe scharfe Bande bei 308 mμ zu finden. Bei 548 bzw. 380, 330, 276 und 236 mμ liegen die Banden b bzw. die Banden d. Beim Spektrum des Cu(II)-SAED-Komplexes sind die Banden des gebundenen Ligandes in kleinem Masse nach langen Wellen verschoben, in guter Übereinstimmung mit den Daten von früheren Arbeiten [17].

Das Cr(III)-Ion hat drei ungepaarte d-Elektronen. Im Spektrum des Cr(III) SAED ist eine ausgeprägte Inflexion zu finden, die der Bande des $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions bei 586 mμ entspricht [1]. Die zweite Bande b liegt schon im Gebiet der Banden e. Wegen der starken Wechselwirkung sind die Banden der gebundenen Liganden mehr oder weniger verschwommen. Auf Grund des Spektrums kann die Bindungsart nicht entschieden werden.

In der Extinktionskurve des Mn(III) SAED-Komplexes befinden sich zwei Inflexionen, die das Einschmelzen der Banden b zeigen (5/3). Die bei 500 mμ auftretende Inflexion wird der Bande bei 476 mμ entsprechen, wie es von HARTMANN und Mitarbeitern [18], [19] bei $\text{CsMn}(\text{SO}_4)_2$ nachgewiesen wurde. Die weitere Struktur der Kurve ist ganz verwischt.

Die Kurve des Fe(III) SAED-OH Komplexes (5/2) enthält, in guter Übereinstimmung mit Daten von japanischen Verfassern 20, keine

Banden b. Die Banden e erscheinen nur als flache Inflexionen.

Das Cd(II)-Ion hat eine aufgefüllte äussere Elektronenschale. Das Spektrum des AED- und das des SAED-Komplexes (6/2) sind gleich den Spektren der betreffenden Liganden [21].

Mit der Ausnahme der Pd(II)AED-, Cd(II)AED- und Cd(II)SAED-Komplexe verändern sich die Extinktionskurven mit der Konzentration nur in kleinem Masse.

In basischer Lösung weisen die Kurven keine Veränderung auf. In saurerer Lösung zerfallen die Komplexe und wir bekommen dieselben Banden, die in saueren Lösungen der Liganden gemessen wurden.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinen innigsten Dank Herrn Prof. Dr. A. Kiss für die wertvolle Unterstützung äussern.

Literatur

- [1] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 10, 39 (1956).
- [2] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 10, 373 (1957).
- [3] Kiss, Á.: Z. anorg. allg. Chem. 282, 141 (1955).
- [4] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 11, 113 (1957).
- [5] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 14, 141 (1958); Acta Phys. Chem. Szeged, N.S. 2, 101 (1956).
- [6] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 17, 225 (1958).
- [7] Conant, J.B., A. Thompson: J. Am. Chem. Soc. 54, 4039 (1932).
- [8] McCarthy, P.J., A.E. Martell: J. Am. Chem. Soc. 78, 264 (1956).
- [9] Bergmann E.D., Y. Hirshberg, S. Pinchas: J. Chem. Soc. London 2351 (1950).
- [10] Blout, E.R., R.M. Gofstein: J. Am. Chem. Soc. 67, 13 (1945).
- [11] Hall, N., B. Willeford: J. Am. Chem. Soc. 73, 5419 (1951).
- [12] McCarthy, P.J., A.E. Martell: J. Am. Chem. Soc. 78, 2106 (1956).
- [13] McCarthy, P.J., und Mitarb.: J. Am. Chem. Soc. 77, 5820 (1955).
- [14] Ueno, K., A.E. Martell: J. Phys. Chem. 61, 257 (1957).
- [15] Honda, M., G. Schwartzenbach: Helv. Chim. Acta 40, 27 (1957).
- [16] Kiss, Á., P. Csokán, G. Nyiri: Z. physik. Chem. 190, 65 (1942).
- [17] Kiss, Á., G. Bacskai, P. Csokán: J. prakt. Chem. 160, 1 (1942).
- [18] Ilse, F.E., H. Hartmann: Z. physik. Chem. 197, 16 139 (1951).
- [19] Hartmann, H., H.L. Schläfer: Z. Naturforschung 6a, 757, 760 (1951).
- [20] Tsumaki, T.: Bull. Chem. Soc. Japan 13, 252 (1928).
- [21] Csonti, F.: Diplomarbeit, 1957. Szeged.

LÖSUNGSMITTELEINFLUSS AUF DIE LICHTABSORPTION DER CHELATKOMPLEXE

Von E. HORVÁTH

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität
Szeged

Es ist wohl bekannt, dass die Absorptionskurven der Komplexverbindungen durch organische Lösungsmittel oft stark beeinflusst werden. Diese Veränderungen können durch physikalische oder chemische Einflüsse hervorgerufen werden. Als physikalische Veränderungen können Hydratation, Bindungsartveränderungen, Dipolmomentveränderungen usw. angenommen werden, während die chemischen Einflüsse das Entstehen von Verbindungen mit neuen stöchiometrischen Formeln hervorrufen können [1]. Die zweifachen Wirkungen treten oft gemischt auf.

Dipolfreie und indifferente, also freie Elektronenpaare nicht enthaltende gesättigte Lösungsmittelmolekel beeinflussen die Absorptionsspektren nur in sehr geringem Masse. Zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels können in diesem Falle nur Dispersionskräfte wirken. Bei der Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses sollte man daher die in Hexan gemessenen Absorptionskurven als Grundkurven wählen. Dies wird aber durch die geringe Löslichkeit der Komplexverbindungen in Hexan oft unmöglich gemacht.

Der Einfluss der dipolfreien aber freie Elektronenpaare enthaltenden Lösungsmittelmolekel ist komplizierter. Die Molekel des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels können miteinander Assoziationskomplexe bilden. Ausserdem können auch Elektronenübersprünge zwischen dem gelösten Stoff und den Lösungsmittelmolekeln zustande kommen.

Im Falle von Dipolmomente enthaltenden Lösungsmittelmolekeln können auch Dipolwechselwirkungen auftreten. Die nicht lokalisierten Dipolwechselwirkungen beeinflussen den gelösten Stoff in induktiver Art. Demzufolge kann die mit stöchiometrischen Formeln nicht charakterisierbare Solvation auftreten. Lokalisierte Dipolwechselwirkungen können die Entstehung von Assoziationskomplexen bzw. die Veränderung der Koordinationszahl des gelösten Stoffes hervorrufen.

Die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses kann uns wertvolle Aufklärungen über Konstitutionsfragen (Bindungsarten, stereochemische Verhältnisse des gelösten Stoffes usw.) geben.

Natürlich müssen wir zur spektroskopischen Aufklärung des Problems die Eigenabsorption des Zentralions und die Absorptionskurve des gebundenen organischen Ligandes in verschiedenen Lösungsmitteln

kennen. Wir müssen uns in beiden Fällen die möglichen Anregungsvorgänge und die Zuordnung der in den Kurven erscheinenden Banden zu diesen Anregungsvorgängen klar machen. Nur in diesem Falle können wir die Strukturfragen der Komplexe beantworten. Die Ausserachtlassung dieser Daten könnte zu unrichtigen Folgerungen führen.

Zur Entscheidung der Bindungsart der Komplexverbindungen geben die Dipolmomente wichtige Daten. Die wenigen Dipolmomente, die wir in der Literatur für gelösten Zustand finden können, zeigen, dass einige Ni(II)-Komplexe, die im kristallinen Zustand diamagnetisch sind, in Lösungen jedoch Paramagnetismus aufweisen. So z.B. ist Salicylaldimin-Ni(II) im kristallinen Zustand diamagnetisch, in Pyridin paramagnetisch (2,15 B.M.) [2]. Man versuchte diese Tatsache auf verschiedene Weise zu erklären. Nach WILLIS und MELLOR [3] ist die Ursache der Veränderung des - den zwei ungepaarten Elektronen entsprechenden - Paramagnetismus, dass sich die Koordinationszahl von 4 auf 6 verändert. Bei Verbindungen mit einem magnetischen Moment zwischen 0-2,3 B.M. wurde angenommen, dass ein Teil der Molekel von der planaren in eine tetraedrische Konfiguration übergeht. Die letztere Erklärung wurde von mehreren Verfassern auch angenommen. Die Existenz der tetraedrischen Ni(II)-Komplexe wurde jedoch nicht bestätigt, und, obwohl nach thermodynamischen Berechnungen die tetraedrische Form in einigen Lösungen der paramagnetischen Komplexe die niedrigste Energie haben kann, wird in Zweifel gezogen [4]. Das Bestehen eines von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtes zwischen dia- und paramagnetischen Formen ist durch die Untersuchungen von CLARK und ODELL [2] bestätigt.

SACCONI, PAOLETTI und DEL RE [5] haben die dielektrische Polarisation, Dipolmoment und das Absorptionsspektrum der bis N-alkyl-Salicylaldimin-Ni(II)-Komplexe im kristallinen und gelösten Zustande in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Ihrer Meinung nach existiert ein Gleichgewicht zwischen den Bindungsarten $4s4p^24d$ und $3d4s4p^2$.

Die quantenmechanischen Berechnungen helfen uns das Problem aufzuklären. Aber aus den bisherigen quantenmechanischen Berechnungen hat sich herausgestellt, dass auf Grund der elektrostatischen Bindung ausgeführte Berechnungen auch in solchen Fällen ein genügendes Ergebnis geben, wenn die physikalischen Eigenschaften des Komplexes für eine kovalente Bindung sprechen. So kann man also die Bindungsart auf Grund der Berechnungen nicht entscheiden.

Nach den Resultaten der bisherigen spektroskopischen Untersuchungen ist der Lösungsmiteleinfluss auf dem Gebiete der Term-aufspaltungsbanden \underline{b} , also zwischen 500-1000 μ am stärksten. Aus dem Auftreten sowie aus dem Fehlen der Term-aufspaltungsbanden in den in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Absorptionskurven und aus der Lage und Intensität der Banden \underline{b} kann man auf die Konstitution und Bindungsart der Komplexe schliessen.

Die Art der Term-aufspaltung hängt von der Zahl der ungepaarten d-Elektronen, dem Grundterm und der Symmetrie des Potenzialfeldes ab [6]. Auf Grund gruppentheoretischer Vorstellungen hat KELEN die Art der Term-aufspaltung bei verschiedener Anzahl der d-Elektronen bei

planaren, tetraedrischen, oktaedrischen und hexaedrischen Konstitutionen ausgerechnet. Die Resultate seiner Berechnungen wurden durch zahlreiche Versuchsdaten bestätigt. Wenn das magnetische Moment des gelösten Komplexes und des Gasionen dasselbe ist, muss die Term-aufspaltung regelrecht vor sich gehen. Dementsprechend sind die \underline{h} -Banden in den in Methanol und Dioxan gemessenen Kurven des bis-Salicylaldehyd-Ni(II)-Komplexes zu finden.

Wenn der Komplex im kristallinen wie auch im gelösten Zustand diamagnetisch, die Bindungsart kovalent ist, hat der Komplex nach der Theorie von SIDGWICK [7] und PAULING [8] keine ungepaarten d-Elektronen. Nachdem sich der Grundterm 1S bei keinerlei Symmetrie des Potenzialfeldes aufspalten kann, fallen die \underline{h} -Banden aus. So sind die Lösungen des bis-Salicylaldimin-ethylendimin-Ni(II)-s im Gebiet der Banden \underline{h} stark durchlässig.

Wenn der gelöste Komplex einen abnormalen Paramagnetismus hat, kann die Bindung kovalent sein [9]. Die in Methanol, Dioxan und Pyridin gemessenen Kurven des bis-Salicylaloxim-Ni(II)-Komplexes miteinander vergleichend ersehen wir, dass diese in Methanol und Dioxan sehr ähnlich sind. Im Pyridin hingegen im welchem der Komplex ein magnetisches Moment von 2,15 B.M. hat, sind die Banden \underline{h} zu finden. Auffallend ist die Aufspaltung des bei 400 m μ liegenden Bandes. Der von dem Gasion abweichende Paramagnetismus kann auch bei einer kovalenten Bindung auftreten, [10] wenn das Aufspaltungsprodukt eines anderen Terms tiefer liegt, als die Aufspaltungsprodukte des Grundterms.

Es können auch Komplexe mit elektrovalenter Bindung diamagnetisch sein, wenn das Aufspaltungsprodukt eines, nicht die Nebenquantenzahl S besitzenden singlet Terms unter den Grundterm des Gasionen gelangt [11,10]. In solchen Fällen vollzieht sich die Term-aufspaltung in einer anderen Weise als bei dem Grundterm des Gasionen.

Einige, in kristallinem Zustand diamagnetische Komplexe wurden in Lösungen paramagnetisch [10,3]. Wenn das magnetische Moment des gelösten Komplexes und das selbe des Gasionen gleich sind, muss die Term-aufspaltung regelrecht vor sich gehen [12]. Das finden wir in der Pyridinlösung des bis-Salicylaloxim-Ni(II)-s.

Aus dem Gesagten ist es zu ersehen, dass zur richtigen Feststellung der Bindungsart ausser den Absorptionskurven im kristallinen und gelösten Zustand auch andere physikalische Daten nötig sind, z.B. Dipolmomente im kristallinen und gelösten Zustand, Infrarot- und Raman-Spektren usw.

Da die Lösungsmittel auf die Lichtabsorption der Komplexe einen komplizierten Einfluss haben, müsste man diesen einzeln bei jedem Verbindungstyp aufklären. So wäre es interessant den Lösungsmiteleinfluss auf die, aus isoelektronischen Metallionen und den gleichen organischen Liganden, bzw. aus gleichen Metallionen und verschiedenen Liganden gebildeten Komplexe zu untersuchen.

An dieser Stelle sei Herrn Professor Á.KISS für das Interesse an diesen Untersuchungen und die Konsultationen herzlichster Dank ausgesprochen.

Literatur

- [1] Kiss, Á., S. Szóke: *Acta Chem. Phys. Univ. Szeged.* 5, 155 (1949).
- [2] Clark, H. C., A. L. Odell: *J. Chem. Soc.* 3431 (1955).
- [3] Willis, J. B., D.P. Mellor: *J. Am. Chem. Soc.* 69, 1237 (1947).
- [4] Nyholm, R. S.: *Chem. Rev.* 53, 263 (1953); J. Bjerrum, C. K. Jørgensen: *Rec. Trav. Chim.* 75, 661 (1956); C. J. Ballhausen: *ibid* 665, 669; R. S. Nyholm: *Complex Compounds of Transition Metals, Proceedings of Tenth Solvay Conference, Brussels, May 1956*.
- [5] Sacconi, L., P. Paoletti, G. Del Re: *J. Am. Chem. Soc.* 79, 4062 (1957).
- [6] Kelen, T.: *Acta Chim. Hung.* 14, 255 (1958).
- [7] Sidgwick, N. V.: *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1707, 3225 (1931).
- [8] Pauling, L.: *Nature of the Chemical Bond* (New York) 1939.
- [9] Martell, A. C., M. Calvin: *Chemistry of the Metal Chelate Compounds* (New York) 1952.
- [10] Van Vleck, J. H.: *J. Chem. Phys.* 3, 803 (1935).
- [11] Hartmann, H., H. Fischer-Wasels: *Z. Phys. Chem. N. F.* 4, 376 (1955).
- [12] Kiss, Á.: *Acta Chim. Hung.* 14, 141 (1958).

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE TIRON - KOMPLEXE VON URAN(IV) UND KUPFER(II)

Von B. CSISZÁR

Kossuth Lajos Universität, Debrecen

Das Tiron (Dinatrium-1, 2-Dihydroxybenzol-3, 5-Disulfonsäure) reagiert mit einigen Metallionen unter Bildung eines färbigen Chelatkomplexes, welche Reaktion von mehreren Verfassern [1] - [7] zur spektrophotometrischen Bestimmung dieser Metallionen benutzt wurde.

Wir haben eine tiefgehendere Untersuchung der Tiron-Komplexe von Uran (VI), Kupfer (II), Titan (IV) und Molybden(VI) vorgenommen. In dieser Mitteilung wird ein Teilbericht über die Arbeit gegeben.

Es ist bekannt, dass das Uran(VI) mit dem Tiron unter Entstehung eines braunen Komplexes reagiert. Die Konzentration des Komplexes hängt von pH ab. Über $\text{pH} \approx 2,9$ beginnt die Bildung des Komplexes und seine Konzentration wächst bis $\text{pH} \approx 6,5$ monoton, während er über dieses pH keine Veränderung mehr aufweist. Im Komplex ist das Verhältnis von Uran(VI) zu Tiron gleich 1:1. Durch Kupfer (II) bilden sich vom pH abhängig zweierlei Komplexe mit dem Tiron. Im grünlichgelben Komplex zwischen $\text{pH} = 2,8 - 5,0$ ist das Verhältnis des Kupfers und des Tiron 1:1, in einem grünen Komplex ($\text{pH} 7,0$) dagegen wird das Verhältnis des Kupfers (II) und Tiron 1:2.

Das Tiron dürfte als eine schwache Säure aufgefasst werden. Die phenolischen Hydroxylgruppen sind dissoziationsfähig. Die Gleichgewichtskonstanten dieser Prozesse wurden von SCHWARZENBACH und WILLI [8] bestimmt.

Ergebnisse und ihre Auswertung

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir den Zusammenhang zwischen pH und Extinktion im Falle verschiedener Konzentrationsverhältnisse bestimmt. Die Ergebnisse wurden in den Figuren 1-2 angegeben. Die Fig. 1 zeigt, dass der Extinktionswert bei konstanter Uran(VI)-Konzentration mit der Tironkonzentration monoton wächst.

Die Fig. 2 zeigt, dass der Extinktionswert bei beständiger Kupfer(II)-Konzentration mit der Tironkonzentration monoton wächst. Auffallend ist es, dass der Zusammenhang zwischen pH und Extinktion einer Kurve mit einem zweistufigen Bogen entspricht.

Die Stabilitätskonstante dieser Komplexe haben wir auf Grund folgender Erwägung ausgerechnet. Die Extinktion der reinen Metallionen ist bei 420 mμ

1) Über die ganze Arbeit werden wir ausführlich an anderer Stelle berichten.

sehr gering im Verhältnis zu der Lichtabsorption der Komplexe, so dass man sie vernachlässigen kann. Die Konzentration der Komplexe ist in der Kenntnis der molaren Extinktionskoeffizienten einfach auszurechnen. Den Wert des molaren Extinktionskoeffizienten haben wir aus den Messungen im Falle eines grossen Tironüberflusses gewonnen, deren Wert $\epsilon_{420}(\text{U } 1:1) \approx 1000$, $\epsilon_{420}(\text{Cu } 1:1) = 80$ und $\epsilon_{420}(\text{Cu } 1:2) = 200$ beträgt. Die Orientierungsrechnungen haben gezeigt, dass das Tiron an den Komplexen als L^{4-} teilnimmt, daher haben wir die Konzentration des Tironats $[\text{L}^{4-}]$ in der Kenntnis der totalen Tironkonzentrationen auf Grund der Dissoziationskonstanten des Tirons und des gemessenen pH in Anbetracht der im Komplex gebundenen Tironmenge gerechnet.

In Falle des Urans(VI) verändert sich die nach der Gleichung

$$K = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{UO}_2^{2+}] [\text{L}^{4-}]}$$

definierte Konstante mit der Änderung der Wasserstoffionenkonzentration monoton. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass wir die Konzentration des freien Uranyls nicht als den Unterschied der Konzentration des ganzen eingeführten Urans und derjenigen des im Komplex gebundenen Urans betrachten dürfen. Wenn wir nämlich die Hydrolyse der Uranylionen [9], [10] berücksichtigen und in Kenntnis des gemessenen pH und der hydrolytischen Konstanten ($K_{h1} = K_{h2} = 8.1 \cdot 10^{-5}$) die wirkliche Uranylkonzentration, die wir auf Grund des Zusammenhanges

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{\{C_T - [\text{Komplex}]\} \cdot [\text{H}^+]}{\frac{K_{h1} \cdot K_{h2}}{[\text{H}^+]} + K_{h1} + [\text{H}^+]}$$

berechnet haben, in die Gleichung der Stabilitätskonstante einschalten, erhalten wir in der Wirklichkeit eine Konstante. Der Mittelwert der Stabilitätskonstanten auf Grund unserer Messungen ergibt sich: $7.96 \cdot 10^{15}$, $\text{pK} = 15.90$.

Die Berechnung der Stabilitätskonstanten der Kupferkomplexe 1:1 und 1:2 geschieht auf Grund der folgenden Erwägung. Im ersten Abschnitt der Kurven in der Abbildung 2 ($\text{pH} = 2.8 - 4.7$) gibt es nur einen Komplex mit dem Verhältnis 1:1. Im steigenden Zweig der zweiten Stufe ($\text{pH} = 5.0 - 7.5$) sind die Komplexe 1:1 und 1:2 im Gleichgewicht, praktisch kommt nur Komplex 1:2 über $\text{pH} > 7.5$ in der Lösung vor.

Die Berechnung der Stabilitätskonstante des Komplexes 1:1 geht auf Grund ähnlicher Prinzipien und Erwägungen vor sich, wie es beim Uran(VI)-Tironkomplex der Fall war, der Unterschied besteht nur darin, dass die freie Kupfer(II)-Ionkonzentration als Differenz der Konzentration des ganzen eingeführten Kupfers(II) und des im Komplex gebundenen Kupfers(II) anzugeben ist.

Der Mittelwert der Stabilitätskonstante ist: $K_{1:1} = 4 \cdot 10^{14}$, $\text{pK} = 14.65$. Hier möchten wir anmerken, dass die Stabilitätskonstante des Komplexes 1:1 auch von SCHWARZENBACH auf einem anderen Weg nämlich mit potentiometrischem Verfahren ermittelt wurde, $\text{pK} = 14.53$, welcher mit dem von uns angegebenen

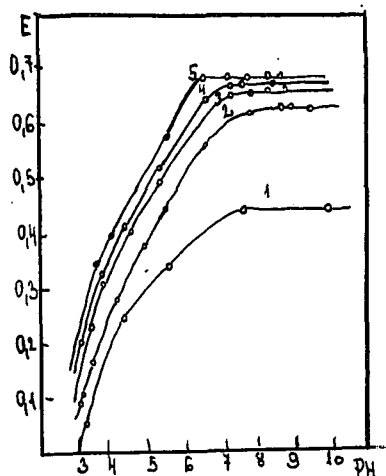


Fig. 1. 1./ $2.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{UO}_2/\text{NO}_3/2$; $2.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l tiron
 2./ $2.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{UO}_2/\text{NO}_3/2$; $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l tiron
 3./ $2.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{UO}_2/\text{NO}_3/2$; $2.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l tiron
 4./ $2.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{UO}_2/\text{NO}_3/2$; $4.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l tiron
 5./ $2.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l $\text{UO}_2/\text{NO}_3/2$; $8.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l tiron

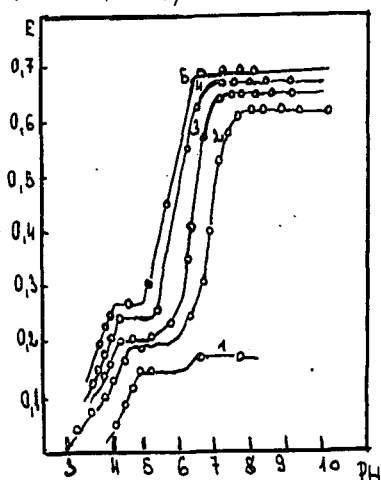


Fig. 2. 1./ $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l CuSO_4 ; $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l tiron
 2./ $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l CuSO_4 ; $5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l tiron
 3./ $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l CuSO_4 ; $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l tiron
 4./ $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l CuSO_4 ; $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l tiron
 5./ $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l CuSO_4 ; $3.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l tiron

Wert vollständig übereinstimmt.

Die Stabilitätskonstante des Komplexes Kupfer(II)-Tiron mit der Zusammensetzung 1:2 haben wir auf Grund der folgenden Erwägung ausgerechnet. Der Komplex 1:2 existiert im Falle von $\text{pH} > 4,7$ und im aufsteigenden Abschnitt der zweiten Stufe steht im Gleichgewicht mit dem Komplex 1:1. Es ist klar, dass sich die in diesem Intervall gemessene Extinktion aus der Summe der Lichtabsorption der zwei Komplexe ergibt. Demgegenüber existiert nur der Komplex 1:2 im waagerechten Intervall der zweiten Stufe, und so ist der Wert des molaren Extinktionskoeffizienten aus dem Extinktionswert, der im Falle einer grossen Tironkonzentration gemessen wird, auszurechnen. Wenn wir den Wert der molaren Extinktionskoeffizienten der Komplexe mit der Zusammensetzung 1:1 und 1:2, sowie die totale Konzentration des ganzen eingeführten Kupfers(II) kennen, ist die Konzentration des Komplexes 1:2 auf Grund des folgenden Zusammenhanges festzustellen:

$$[\text{Komplex}_{1:2}] = \frac{E - C_T \cdot \epsilon_{1:1} \cdot d}{(\epsilon_{1:2} - \epsilon_{1:1} \cdot d)}$$

Die durch die Gleichung

$$K_{1:2} = \frac{[\text{Komplex}]}{[\text{Cu}^{2+}] [\text{L}^{4-}]^2 [\text{H}^+]}$$

definierte Stabilitätskonstante ist wirklich unabhängig von der Konzentration der reagierenden Verbindungen. Der Mittelwert der Stabilitätskonstanten beträgt $K_{1:2} = 4,28 \cdot 10^{31}$, $\text{p}K = 31,63$.

Auch hier spreche ich Herrn Prof. Dr. Paul Szarvas meinen wärmsten Dank für seine sehr nützlichen Ratschläge während meiner Forschungsarbeit aus.

Literatur

- [1] Yoe, J.H., A.L.Jones: Ind. Eng. Anal. Ed. 16, 11 (1944).
- [2] Yoe, J.H., A.R.Armstrong: Anal. Chem. 19, 100 (1947).
- [3] Will, F., J.H.Yoe: Anal. Chim. Acta 8, 546 (1953).
- [4] Will, F., J.H.Yoe: Anal. Chim. Acta 8, 550 (1953).
- [5] Szarvas, P., B. Csiszár: Magyar Kémiai Folyóirat 61, 50 (1955).
- [6] Csiszár, B., P. Szarvas, É. Kukri: Acta Universitatis Debreceniensis de Ludovico Kossuth Nominatae 2, 189 (1955).
- [7] Horvey, A.E., D.L.Manning: J. Am. Chem. Soc. 72, 4488 (1950).
- [8] Schwarzenbach, G., A. Willi: Helv. Chim. Acta 34, 528 (1951).
- [9] Harris, W. E., I. M. Kolthoff: J. Am. Chem. Soc. 69, 446 (1947).
Kritschewsky, E. S., J. C. Hindman: J. A. Chem. Soc. 71, 2096 (1949).
- [10] Ley, H.: Z. für Phys. Chem. 30, 246 (1899).

ON THE ABSORPTION SPECTRA OF OCTAHEDRAL CYANIDE COMPLEX IONS OF TRANSITION METALS

By F. J. GILDE

Institute of Theoretical Physics, The University, Szeged

The energy and the transitions of electrons will be investigated in the case of cyanide complex ions $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ by the LCAO-method. An analogous calculation was previously published by GILDE and BÄN [1] in the case of Cr(III)hexacyanide complex ion.

The complex ion $[\text{Me}(\text{CN})_6]^{2-}$ considered consists of a central metal ion (Me) and six cyanide ions so that the nucleus of the complex is surrounded by six cyanide groups with octahedral symmetry. According to well known experimental facts the central metallic ion, as well as the C and N atoms of the cyanide groups, respectively, are local on the axes of the octahedron so that the C atoms are nearer to the central ion.

It is assumed that between the central ion and the groups of the coordination zone covalent bonds exist. These bonds are the molecular orbitals composed by five 3d, one 4s and three 4p atomic orbitals of the central metallic ion and by the three 2p orbitals of the C atoms of the coordination zone as well. Let us suppose that the influence of the electrons of the closed shells of the metal ion and the C atoms, respectively, as well as the interactions between the cyanide groups can be neglected. So $24+n$ electrons must be placed on the molecular orbitals formed by the 27 atomic orbitals /n means the number of the 3d electrons of the central ions/.

Let the 27 atomic orbitals mentioned above be regarded as basic vectors of a 27-dimensional space of functions. Taking the symmetry O_h of the problems into account in this space of functions one can easily obtain the representation of the group. This reducible representation can be put in the form

$$\Gamma = \Gamma_\sigma + \Gamma_\pi + \Gamma_{d^3} + \Gamma_{d^2 sp^3} = \\ = 2A_{1g} + 2E_g + T_{1g} + 3T_{1v} + 2T_{2g} + T_{2v}$$

where Γ denotes the 27-dimensional reducible representation; Γ_σ means the 6-dimensional representation of the group corresponding to the orbitals in the directions of the axes of the octahedron; Γ_π denotes the 12-dimensional representation of the group corresponding to other atomic orbitals of the C-atoms; Γ_{d^3} and $\Gamma_{d^2 sp^3}$ represent the orbitals of the central metallic ion. Finally, A, E and T, respectively, mean irreducible representations of the group O_h .

The basic vectors of the irreducible representation will be used as starting functions of the LCAO-method. The energy of the electrons can be calculated

in the usual way by the solution of the secular equation:

$$|H_{ij} - E S_{ij}| = 0 \quad (i, j = 1, 2, \dots, 27)$$

Owing to the reduction outlined above the determinant on the left number of this equation will be a product of three determinants of the first order belonging to the irreducible representation T_{1g} and T_{2g} resp.; three determinants of the second order belonging to T_{2g} , three determinants of the third order belonging to T_{1u} ; two determinants of the second order belonging to E_g , finally, one determinant of the second order belonging to the irreducible representation A_{1g} . The roots belonging to the A, E and T representations are one, two, and three fold degenerate, respectively.

H_{ij} mean the matrix elements of the Hamiltonian and S_{ij} denote the overlap integrals. It is assumed that the distances between the nucleus and the cyanide ions are 2.00 Å corresponding to the experimental value. Let us suppose that the matrix elements H_{ij} agree with the ionization energy of free neutral atoms and the matrix elements H_{ij} ($i \neq j$) are calculated by the formula of WOLFSBERG and HELMHOLZ. One can calculate the overlap integrals S_{ij} by the approximation methods suggested previously [2].

The results of the present investigations can be summarized as follows:

- 1./ The energies calculated on the basis of the secular equation are given in Table I. in eV units.
- 2./ The selection rules render possible the determination of the transition energies of the electrons represented in Table II. in cm^{-1} units. The values in the second column of this table correspond to the maxima of the experimental absorption curves measured by KISS, CSÁSZÁR and LEHOTAI [3]. The values in brackets denote the inflexion points of the absorption curves having nearly horizontal tangents.
- 3./ One can see that more transition energies have been found than were found experimentally. As a matter of fact, this can be explained as follows:
 - /i./ It can immediately be seen that one part of the calculated values cannot be found in the interval of the spectra measured.
 - /ii./ The other part of the transitions calculated form different groups containing nearly equal transitions; the mean values of the transitions in the different groups correspond very well to the experimental data.
 - /iii./ One can also find calculated transition lines in the interval $10,000 - 20,000 \text{ cm}^{-1}$ however, this interval of the absorption spectra cannot be measured by the experimental equipment of the cited author.
 - /iv./ As far as is known to us, in the case of the complex ions of Co^{2+} and Mn^{3+} , respectively, experimental data have not been published.
- 4./ Finally, one can put the following question: If the cyanide groups of the coordination zone are separated from the central metallic ion, then - since in the case of increasing distance the interactions between the groups and the metallic ion decrease - the energies and the transition energies of the electrons of the complex ion respectively, would be reduced into those of the free central ion and the free cyanide group as well. As a matter of fact there may exist three classes of transitions which correspond to the transitions of the free central ion, of the free cyanide ions, and the interaction between the central ion and the cyanide

Table I

	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺
1a _{1g}	-9.88	-10.29	-10.62	-10.72
2a _{1g}	-4.10	-4.12	-3.87	-3.52
1e _g	-10.99	-11.91	-12.28	-10.81
2e _g	-0.21	-3.66	-5.70	-6.45
t _{1g}	-7.80	-7.80	-7.80	-7.80
1t _{1u}	-8.70	-8.71	-8.74	-8.74
2t _{1u}	-7.81	-7.80	-7.80	-7.80
3t _{1u}	-3.88	-4.33	-4.88	-3.94
1t _{2g}	-7.54	-9.87	-11.20	-9.66
2t _{2g}	-7.80	-7.79	-7.79	-7.79
t _{2u}	-7.80	-7.80	-7.80	-7.80

	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ³⁺
1a _{1g}	-10.11	-10.27	-10.17	-10.66
2a _{1g}	-4.52	-4.96	-5.25	-3.22
1e _g	-12.24	-12.56	-10.97	-9.69
2e _g	-2.16	-4.80	-6.07	-6.95
t _{1g}	-7.80	-7.80	-7.80	-7.80
1t _{1u}	-8.70	-8.70	-8.70	-8.76
2t _{1u}	-7.81	-7.80	-7.80	-7.80
3t _{1u}	-4.35	-4.96	-4.08	-3.61
1t _{2g}	-9.87	-11.20	-9.66	-8.58
2t _{2g}	-7.79	-7.79	-7.79	-7.79
t _{2u}	-7.80	-7.80	-7.80	-7.80

Table II

Cr^{3+}		Mn^{3+}	
Calculated	Observed	Calculated	Observed
2098		7342	5600
7261	5000	16701	
9359		27997	27000
25738	26800	29691	30500
29853		33161	33000
31627	32000	33400	
37114	37800	37000	37000
48410		44698	41000
57366		46745	46000
		48085	
Fe^{3+}		Co^{3+}	
Calculated	Observed	Calculated	Observed
7504	5000	7584	6340
16943		10892	
23559	24000	15507	
24447		18476	
24432	25000	24286	25000
31708	31000	31143	32000
36146	33000	34532	
39212	39000	42117	38500
46312	45500	46151	
50992			

Table II. /Continued/

Mn ²⁺		Fe ²⁺	
Calculated	Observed	Calculated	Observed
7261		7261	
16701		22833	
26464		22914	
27830	27400	24205	
33725	31000	30175	30750
35823	36200	31466	
44537		34693	
45505		38405	
46473	47700	42762	
52767		57527	
Co ²⁺		Ni ³⁺	
Calculated	Observed	Calculated	Observed
7261		6293	
13958		6858	
15007		7745	
20574		14603	
21220		15249	
25577		33806	
27836		36953	
30014		40099	
42762		44698	
45021		49055	

groups, respectively. Nevertheless, these classification of the transition lines cannot be put into correlation with well known experimental classifications, namely, these transition lines corresponding to the different groups are not localized on different parts of the spectra.

References

- [1] Gilde, F.J.; M.J.Bán: Acta Phys. et Chem Szeged, 3, 44 /1957/.
- [2] Gilde, F.J.: Thesis /1958/.
- [3] Kiss, Á., J.Császár, L.Lehotai: Magyar Tud. Akad, Kémiai Tud.Oszt. Közl, 9, 281 /1957/.

ABSORPTION SPECTRA OF INORGANIC COÖRDINATION COMPLEXES

II. BANDS ASSIGNED TO SYMMETRY FORBIDDEN ELECTRONIC TRANSITIONS IN THE ABSORPTION SPECTRA OF COMPLEX CYANIDS OF SOME TRANSITION METALS

By M. IBÁN

Institute of General and Physical Chemistry, The University, Szeged

In the present paper the possibilities of the appearance of symmetry forbidden electronic transitions - combined simultaneously with corresponding vibrational transitions - in the absorption spectra of octahedral and planar square complex cyanids of some transition metals are given by means of the group theory. Low-intensity bands occurring in the spectra of complex cyanids of the Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} and Ni^{2+} ions could be interpreted in this manner.

1. Introduction

In the previous works of GILDE and BÁN 5, BÁN 1 and GILDE 4 using the LCAO-MO approximation the allowed electronic transitions between the orbitals of the central ion and of the ligands were discussed. The high-intensity bands in the spectra of complex cyanids are due to such excitations. However, symmetry forbidden transitions are to be taken into consideration as interpreting the low-intensity bands occurring in the region of the bands "b" [8]. (In the spectroscopy the term "forbidden transition" is generally applied to transitions associated with a spectrum of relatively low but not vanishing intensity.)

The symmetry forbidden transitions may be allowed in three different ways: (i) asymmetric distortions intervene in the molecule ceasing the center of symmetry, (ii) the actual symmetry of the molecule changes (e.g. $O_h \rightarrow D_{4h}$), (iii) the forbidden electronic transition in question combines with a vibrational transition of corresponding symmetry (Dissolution of Prohibitory Rules). Although it there can be supposed some asymmetric distortions and a change of the actual symmetry of the molecule in solution, nevertheless, the consideration of these circumstances is hardly feasible. On the contrary, the dissolution of the prohibitory rules is easy to follow by the methods¹⁾ of group theory [12]. To point out the possibilities of the appearance of symmetry forbidden electronic transitions combined with vibrational transitions it is necessary to know the symmetry types of the normal vibrations of the complex cyanids considered. These are given by the direct sums [2], [3] as follow:

$$O_h: \Gamma_{\text{vib}} = 2A_{1g} + 2E_g + T_{1g} + 4T_{2g} + 2T_{2u} \quad (1)$$

$$D_{4h}: \Gamma_{\text{vib.}} = 2A_{1g} + A_{2g} + 2A_{2u} + 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{2u} + E_g + 4E_u. \quad (2)$$

The vibrational transitions can be classified in the following way: (a) Fundamental vibrations (O-1 vibrational transitions of the molecule). These transitions occur when one vibration is excited from the nonvibrating state to a state with one quantum of vibration. (b) Overtone vibrations (O-2, O-3.... vibrational transitions). These transitions occur where one vibration is excited by one or more quanta. (c) Combination vibrations. Such transitions occur where more than one vibration is excited by one or more quanta. Though the nearer infrared region is generally associated with vibrational transitions of types above mentioned there is really no sharp line separating these transitions from the electronic ones. Thus one can reckon with the appearance of vibrational transitions simultaneously with electronic ones, viz., with superpositions of vibrational transitions on electronic ones. Vibrational transitions of type O-1 are the most intense transitions. Therefore, above all these vibrational transitions can make forbidden electronic transitions allowed for radiation polarized in different directions. Overtone and combination vibrations generally have a very low intensity, nevertheless, it is assumed that these transitions can also increase the transition probability of an electronic transition. Further on, the symmetry types of the vibrational transitions, which can make the forbidden electronic transitions to be allowed, will be considered only. The vibrational transitions of A_{1g} symmetry are omitted both for symmetry O_h and D_{4h} because these transitions will not change the symmetry of an electronic transition.

2. Dissolution of prohibitory rules

The Table I and II give the dissolution of the prohibitory rules in the case of O_h and D_{4h} symmetry, respectively. It is seen that e.g., a forbidden electronic transition of type $T_{1u} \rightarrow T_{2u}$ (O_h) can be allowed by a vibrational transition of species T_{1u} or T_{2u} . On the other hand, e.g., an electronic transition of type $A_{2g} \rightarrow A_{1g}$ (D_{4h}), polarized in the direction x and y , can occur if it combines with an allowed vibrational transition of species E_u .

1) Forbidden electronic transition between two states A and B will be allowed by electric dipole radiation if the direct product $\chi_A \cdot \chi_{\vec{r}} \rightarrow \chi_{\vec{v}} \chi_B$ contains in its reduced form the totally symmetric representation of the group of the molecule ($\chi_A \cdot \chi_B$). χ_A and χ_B are the characters of the irreducible representations of the states A and B, of the electric vector and of one of the normal vibrations of the molecule, respectively). Then

$$\chi_A \chi_{\vec{r}} \rightarrow \chi_{\vec{v}} \chi_B = \sum_i a_i \Gamma_i \quad (3)$$

Here, if

$$a_{A_{1g}} = 0$$

the transition is forbidden,

$$a_{A_{1g}} \neq 0$$

the transition is allowed.

Thus it can be stated which normal vibrations of the molecule will make the forbidden transition in question allowed in any direction.

3. Assignments

The low-intensity bands, in the spectra of some complex cyanids, assigned to forbidden electronic transitions and the observed [7], [8], [9], [10] and calculated wavelengths (in m μ) are given in the Table III. The calculated wavelengths and the assignments are determined on the basis of the term-systems given in works [1], [4], [5]. The transitions of the Table III are forbidden transitions between the 3d orbitals of the central ion and between the orbitals of the central ion and of the ligands. It can be seen that the agreement between the observed and calculated positions of the bands is satisfactory. It is interesting that the bands occurring at $\lambda_{\max} > 1000$ m μ belong to the same excitation ($1t_{1u} \rightarrow t_{2u}$) for all the octahedral complex cyanids examined. The progressive shift of the absorption maxima of these complexes to shorter wavelengths /from $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$ to $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ / can also well be interpreted.

The bands 2) given in the Table III, according to the theory of KISS [7], [8], [9], 10, are bands ϵ^2 , thus on this basis they are also to be assigned to forbidden transitions. The assignments above verify in all, the statements of his theory concerning to the spectra of these compounds.

Acknowledgments

The author is very thankful to Professor A. KISS having suggested the problem and for his helpful advice and to Dozent J. HORVÁTH for many illuminating discussions and for the recension of the manuscript. Thanks are due also to F. GILDE for giving some data of his calculations prior to publication.

2) Considering that these low-intensity bands in most cases could be assigned to allowed transitions in the previous works [1], [4], [5] it may be the real situation that such a band observed is the envelope of several allowed and forbidden transitions.

Table 1^a (O_h symmetry)

Forbidden transition	Allowed by
$A_{1g} \leftrightarrow A_{1g} ; A_{2g} \leftrightarrow A_{2u}$	$T_{1g}(x,y,z)$
$A_{1g} \leftrightarrow A_{1g} ; A_{1u} \leftrightarrow A_{1u}$ $A_{2g} \leftrightarrow A_{2g} ; A_{2u} \leftrightarrow A_{2u}$	$T_{1u}(x,y,z)$
$A_{1g} \leftrightarrow A_{2u} ; A_{1u} \leftrightarrow A_{2g}$	$T_{2g}(x,y,z)$
$A_{1g} \leftrightarrow A_{2g} ; A_{1u} \leftrightarrow A_{2u}$	$T_{2u}(x,y,z)$
$E_g \leftrightarrow A_{1u}, A_{2u}, E_u$ $E_u \leftrightarrow A_{1g}, A_{2g}$	$T_{1g}(x,y,z)$ and $T_{2g}(x,y,z)$
$A_{1g} \leftrightarrow T_{2u} ; A_{1u} \leftrightarrow T_{2g}$ $A_{2g} \leftrightarrow T_{1u} ; A_{2u} \leftrightarrow T_{1g}$	$E_g(x,y,z), T_{1g}(x,y,z)$ and $T_{2g}(x,y,z)$
$E_g, T_{1g}, T_{2g} \leftrightarrow A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$ $E_u, T_{1u}, T_{2u} \leftrightarrow A_{1u}, A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}$	$T_{1u}(x,y,z)$ and $T_{2u}(x,y,z)$

^a x, y, z, in brackets indicate the directions of polarizations.

Table II^a (D_{4h} symmetry)

Forbidden transition	Allowed by
$A_{1g} \longleftrightarrow A_{2u} ; A_{1u} \longleftrightarrow A_{2g}$ $B_{1g} \longleftrightarrow B_{2u} ; B_{1u} \longleftrightarrow B_{2g}$ $E_g \longleftrightarrow E_u$	$E_g(x,y)$
$E_g \longleftrightarrow A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}$ $E_u \longleftrightarrow A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}$	$E_g(z)$
$A_{1g}, B_{1g} \longleftrightarrow A_{2g}, B_{2g} ; A_{1u}, B_{1u} \longleftrightarrow A_{2u}, B_{2u}$	$E_u(x,y)$
$A_{1g} \longleftrightarrow A_{1u} ; A_{2g} \longleftrightarrow A_{2u}$ $B_{1g} \longleftrightarrow B_{1u} ; B_{2g} \longleftrightarrow B_{2u}$	$E_g(x,y)$ and $A_{2g}(z)$
$A_{1g} \longrightarrow A_{1g} ; A_{1u} \longrightarrow A_{1u}$ $A_{2g} \longrightarrow A_{2g} ; A_{2u} \longrightarrow A_{2u}$ $B_{1g} \longrightarrow B_{1g} ; B_{1u} \longrightarrow B_{1u}$ $B_{2g} \longrightarrow B_{2g} ; B_{2u} \longrightarrow B_{2u}$	$E_u(x,y)$ and $A_{2u}(z)$
$A_{1g} \longleftrightarrow B_{2u} ; A_{1u} \longleftrightarrow B_{2g}$ $A_{2g} \longleftrightarrow B_{1u} ; A_{2u} \longleftrightarrow B_{1g}$	$E_g(x,y)$ and $B_{1g}(z)$
$A_{1g} \longleftrightarrow B_{1u} ; A_{1u} \longleftrightarrow B_{1g}$ $A_{2g} \longleftrightarrow B_{2u} ; A_{2u} \longleftrightarrow B_{2g}$	$E_g(x,y)$ and $B_{2g}(z)$
$A_{1g} \longleftrightarrow B_{1g} ; A_{1u} \longleftrightarrow B_{1u}$ $A_{2g} \longleftrightarrow B_{2g} ; A_{2u} \longleftrightarrow B_{2u}$	$E_u(x,y)$ and $B_{2u}(z)$
$E_g \longleftrightarrow A_{1g}, A_{2g}, B_{1g}, B_{2g}$ $E_u \longleftrightarrow A_{1u}, A_{2u}, B_{1u}, B_{2u}$	$A_{2u}(x,y), B_{2u}(x,y)$ and $E_u(z)$
$E_g \longrightarrow E_g ; E_u \longrightarrow E_u$	$E_u(x,y), A_{2u}(z)$ and $B_{2u}(z)$

^a x, y and z, respectively, in brackets indicate the directions of polarizations.

Symmetry	Complex	Transition	Polarized in	Allowed by	Wavelengths (in mμ)	
					Calc.	Obs.
O_h	$Cr(CN)_6^{3-}$	$(t_{1u})^{-1}t_{2u}$	xyz	$T_{1u} \cdot T_{2u}$	1377	1000 (1600)
		$(e_{1g})^{-1}t_{2g}$		$T_{1u} \cdot T_{2u}$	595	556
		$(t_{2g})^{-1}a_{1g}$		$T_{1u} \cdot T_{2u}$	472	438
		$(t_{1g})^{-1}a_{1g}$		$T_{1u} \cdot T_{2u}$	477	
		$(t_{2u})^{-1}a_{1g}$		$E_g \cdot T_{1g} \cdot T_{2g}$		
O_h	$Mn(CN)_6^{3-}$	$(t_{1u})^{-1}t_{2u}$	xyz	$T_{1u} \cdot T_{2u}$	1362	1000 (1500)
		$(2t_{1u})^{-1}t_{1u}$		$T_{1u} \cdot T_{2u}$	357	380
		$(t_{2u})^{-1}t_{1u}$		$T_{1u} \cdot T_{2u}$		
O_h	$Co(CN)_6^{3-}$	$(t_{1u})^{-1}t_{2u}$	xyz	$T_{1u} \cdot T_{2u}$	1319	1000 (1350)
		$(e_g)^{-1}t_{2g}$		$T_{1u} \cdot T_{2u}$	411	400
O_h	$Fe(CN)_6^{3-}$	$(t_{1u})^{-1}t_{2u}$	xyz	$T_{1u} \cdot T_{2u}$	1319	1000
D_{4h}	$Ni(CN)_4^{2-}$	$(a_{2g})^{-1}a_{1g}$	x,y	E_u	1033	1000
		$(b_{2u})^{-1}a_{1g}$	x,y	E_g		
			z	B_{1g}		
		$(e_g)^{-1}e_g$	x,y	E_u	426	444
			z	B_{2u}		
			z	A_{2u}		
		$(b_{2u})^{-1}a_{1g}$	x,y	E_g	421	
			z	B_{1g}		
		$(a_{2g})^{-1}a_{1g}$	x,y	E_u	421	
		$(e_g)^{-1}b_{1g}$	x,y	A_{2u}		
			x,y	B_{2u}		
			z	E_u	415	
		$(a_{2g})^{-1}b_{1g}$	x,y	E_u		

References

- [1] Bán, M.I.: Acta Chim. Hung. (to be published).
- [2] Bán, M.I.: Acta Chim. Hung. (to be published).
- [3] Bán, M.I.: Unpublished calculations.
- [4] Gilde, F.J.: This Issue.
- [5] Gilde, F.J.: M.I. Bán: Acta Phys. Chem. Szeged 3, 42 (1957).
- [6] Herzberg, G.: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules
(D. Van Nostrand, New York, 1945).
- [7] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. 7, 367 (1956).
- [8] Kiss, Á.: Tagungsber. Chem. Ges. DDR. Hauptjahrestagung 1954.
(Akad. Verlag, Berlin, 1955).
- [9] Kiss, Á.: Z. anorg. allg. Chem. 282, 141 (1955).
- [10] Kiss, Á.: J. Császár, L. Lehotai: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.
9, 281 (1957).
- [11] Weissberger, A.: Technique of Organic Chemistry IX.,
Chemical Applications of Spectroscopy (Interscience Publishers,
Inc., New York, 1956).
- [12] Wigner, E.: Gruppentheorie und ihre Anwendung (Vieweg, Braunschweig,
1931).

INVESTIGATION OF THE HALIDE COMPLEXES OF INTERHALOGENE COMPOUNDS

By E. PUNGOR, K. BURGER and E. SCHULEK

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, L. Eötvös University,
Budapest

The halide complexes of interhalogene compounds were subjected to investigations.

1. The examination of a solution of bromine chloride in hydrochloric acid proved the existence of a complex form of bromine chloride in an aqueous solution containing chloride ions. The presence of this chloride complex of bromine chloride was verified by establishing the ultraviolet absorption curves of bromine chloride in water, sulphuric acid, hydrochloric acid and chloride solutions. The aqueous solution of bromine chloride containing chloride ions showed a characteristic "sharp" absorption maximum at wave-length 343 mμ which peak did not appear in the absorption curves of solutions of bromine chloride containing no excess of chloride ions.

2. Also the correlation of the redox potentials of aqueous solutions of interhalogene containing halide ions with the concentration of these halide ions was investigated. In the knowledge of the correlation, the authors succeeded in evolving a formula suitable for the calculation of the stability constants and coordination numbers of the halide complexes of interhalogene compounds:

$$E - k = \frac{0.058}{2} \log \frac{[XY]_{\text{weighed}}}{[Y^-] + K[Y^-]^n}$$

where E is the actually measured value of redox potential; k the redox potential of a solution of interhalogene containing no excess halide ions, for the case when the interhalogene compound is dissociated in 50 % (value obtained by extrapolation); $[XY]_{\text{weighed}}$ the concentration of interhalogene compound weighed, X denoting the positiv component, Y the negative one; $[Y^-]$ the activity of halide ions in the solution; K the stability constant and n the coordination number.

By substituting the stability constants and coordination numbers obtained by calculation, into the evolved formula, the values of redox potentials belonging to given concentrations of halides were calculated. Values derived by measurement and by calculation were in fair accordance within the limits of experimental error. (Tabl. I.)

According to the investigations of the authors, the central bromine atom in the chloride complex of bromine chloride possesses the coordination number 6.

Effect of concentration of hydrochloric acid on the redox potential of
a solution of bromine chloride in hydrochloric acid.

BrCl mole	HCl mole	R e d o x p o t e n t i a l s	
		measured mv.	calculated mv.
0.005	0.2	1323	1317
	0.5	1290	1300
	1.0	1268	1263
	1.5	1237	1239
	2.0	1230	1219
	2.5	1209	1206
	3.0	1195	1191
	4.0	1170	1175
0.05	5.0	1156	1154
	0.6	1356	1361
	1.0	1336	1332
	1.5	1309	1308
	2.0	1283	1288
	2.5	1267	1276
	3.0	1253	1260

the stability constant of the complex ranging $(2.6 \pm 1.0) \cdot 10^2$. Thus, the complex has the formula BrCl_6^{5-} (or $\text{CrCl}_{1.5} \text{HCl}$).^X

The central iodine atom in the chloride complex of iodine chloride has coordination number 6, the stability constant of the complex ranging $(4.3 \pm 2.2) \cdot 10^2$. The formula of the complex is ICl_6^{5-} (or $\text{ICl}_{1.5} \text{HCl}$).

The central iodine atom in the bromide complex of iodine bromide proved to have coordination number 4, whilst the stability constant of the complex was $(5.0 \pm 1.0) \cdot 10^2$. The complex has the formula IBr_4^{3-} (or $\text{IBr}_{1.5} \text{HBr}$).

The results of the investigations of the triiodide complex verified the existence of the presumed complexes.

^X According to our most recent investigations the formula of chloride complex of bromine chloride is $\text{Br}(\text{HCl})_6^+$. The details will be published elsewhere.

METAL COMPLEXES OF PSEUDOAROMATIC NITROGEN-CHELATES

By A. MESSMER AND O. SZIMÁN

Chemical Central Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences,
Budapest

In our previous investigations [1], [2] the nature of the N-H...N bridge in pseudoaromatic chelates (six-membered chelate systems containing two conjugated double bonds) has been examined. Reactions brought about by extinction of the hydrogen bridge were examined on α -benzol-azo-N-phenyl- β -naphthyl-amin (further on as BPhNA) as model compound and their substituted derivatives with kinetic and spectroscopic methods. In this paper metal complexes of BPhNA and their decomposition reactions will be treated.

We prepared the metal complexes Co(II), Ni(II) and Cu(II) of BPhNA which appeared to be black coloured, well crystallized substances with high melting points. They are found to be insoluble in polar solvents and, even in apolar solvents they show a poor solubility. They are stable against alkali but on the effect of acids, even of acetic acid, they decompose into their components.

On the basis of some physico-chemical properties and data of analysis (Table 3) these metal compounds have to be considered as neutral, tetracoordinated complexes which may be written by the general formula $M^{II}(BPhNA)_2$.

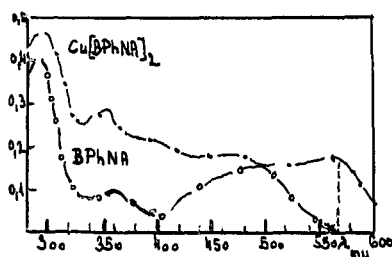
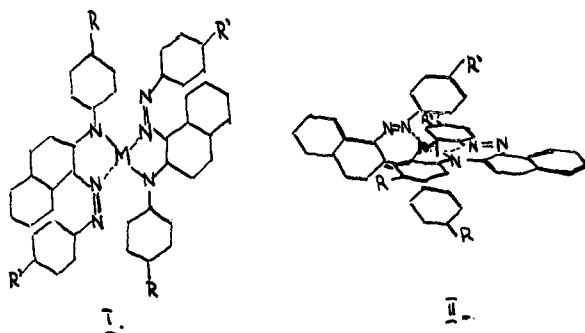
However, the structural formula of our metal complexes is a problematical one, the following alternatives being given for it. The structure may be

- 1.) a five-membered, energetically less favourable metal chelate in which a co-planar arrangement would be possible, (formula I.) or
- 2.) a six-membered, energetically more advantageous pseudo-aromatic metal chelate, in which, however, by the steric hindrance of the aryl-radicals any coplanar arrangement is prevented and only a tetrahedral (distorted or regular) structure would be permitted (formula II.).

A comparison between the absorption spectra of the H-chelate and the metal chelates in the ultraviolet and visible region (Fig. 1) shows that

- 1.) in the whole region the absorption curve of the metal chelate is running over the curve of the H-chelate,
- 2.) while the former shows an extensive absorption with a wavelength of 570 m μ , for the latter (no absorption could be observed) at this wavelength,
- 3.) within 24 hours the absorption curve of the metal chelate in benzene solution will run into the absorption curve of the H-chelate on the effect of acetic acid.

On the basis of those observations photometrical methods seemed to be the most convenient for an examination of this decomposition reaction of metal complexes. The alteration of extinction on the effect of acetic acid has been tested in benzene solution of the complexes at 570 m μ . There has been determined a kinetics of second order and from the experimentally observed half-



periods the rate constants were computed. Rate constants of the BPhNA complexes of cobalt, nickel and copper are summarized in the first row of Table 1.

In order that the effect arising from the electron shift of the ligands in the decomposition reaction of metal complexes could be taken into consideration, partly the metal complexes BPhNA substituted by electron-repelling methyl groups and partly metal compounds substituted by electron-attracting chlorine atoms have been prepared. The position of substituents to the N atoms of the basis compound is shown in para position by R and R' in the formulae I. and II. Rate constants for metal complexes of ligands with larger or smaller electron densities are also given in Table 1.

Table 1

Rate constants of decomposition of the metal chelates $M(\text{BPhNA})_2$
in units of $\text{l.mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ at 18°C .

	$\text{Co}(\text{BPhNA})_2$	$\text{Ni}(\text{BPhNA})_2$	$\text{Cu}(\text{BPhNA})_2$
$\text{R}=\text{R}^* = \text{H}$	0.44	0.66	278
$\text{R}=\text{R}^* = \text{CH}_3$	0.66	0.77	696
$\text{R}=\text{R}^* = \text{Cl}$	0.39	0.46	147

Some conclusions for the nature of the decomposition reaction and the structure of the metal complexes may be drawn from a comparison of data of the reaction kinetics.

With all the three metals the rate of decomposition reaction follows the order of $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl}$ as a function of the substituents, which means that the rate constant in each metal complex shows a monoton increase on an augmentation of the electron density in the N atoms joined to the metal. However, the values of the rate constants are not independent of the metal components either. While the constants of nickel and cobalt could be found close to each other, a difference of 2-3 order of magnitude occurs between the constants of copper and the other metals. So it is possible that the rate determining elementary process would be an "exchange process" associated with protonation in which the intensity of the metal-nitrogen bond will also be shown. However, it is surprising that the order of rate is decreasing in the direction of $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} \gg \text{Co}^{2+}$ as a function of the metals, whilst on the basis of the generally accepted Irving-Williams stabilizing sequence [3] just the opposite should be expected.

Taking, however, into consideration that the Irving-Williams statement is generally referred to complexes without steric hindrances, just from the deviation in the sequence mentioned above, the conclusion may be drawn that, a strained tetrahedral structure will be shown by our complexes (Formula II). This view is supported by our investigations carried out on previously [4] described nickel (II) and copper (II) complexes of sterically not hindered α -benzolazo - β -naphtol (BAN). The rate constants of the decomposition occurring of acetic acid are shown in table 2.

Table 2

Rate constants of decomposition of the complexes $M(\text{BAN})_2$ is
units of $\text{l. mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ at 18°C .

	Ni(II)	Cu(II)
$M(\text{BAN})_2$	70	0,3

Since no spatial hindrance for a more stable coplanar arrangement exists, in agreement with the Irving-Williams order, the copper compounds were practically stable against acetic acid under identical conditions when the decomposition of the nickel compound could be still measured.

On the basis of the ligand-field [5] theory Co^{2+} and Ni^{2+} with the electron structures d^7 and d^8 appear to be tetrahedral in their tetracoordinated complexes in "spin-free state", while Cu^{2+} with the electron structure d^9 is forming relatively the most stable bonds with planar tetragonal hybrid orbitals. With such configurations the charge-increase in the nucleus from cobalt to copper would imply an increase in stability. When on the copper complex a tetrahedral structure is constrained a relative decrease of the stability may be expected. An interesting picture occurs with "spin-paired" structures. For the structure of cobalt-, nickel- and copper-complexes in "spin-paired state", bonds of dsp^2 tetragonal orbitals are exclusively assumed, when again a monotonic increase of the stability is incident to the nuclear electrical charge. In the case of copper complexes, a d-electron is induced upon a p-orbit by which, however, the bonds of tetragonal ligands are not disturbed. When the formation of tetragonal planar hybrid orbitals is prevented by an external constraint, which in the case of our investigated complexes is achieved by steric hindrances of the aryl-radicals, then by the tetrahedral structure some other hybrid orbitals would presumably be induced to occupy the bonding electrons of the central atom. Among the eight kinds of tetracoordinated hybrid states computed theoretically by Kimbal [6] the formation of the distorted tetrahedral hybrid system of dp^3 will be the most probable one in this case. Then, a relatively smaller decrease in the stability of cobalt- and nickel-complexes would appear in copper-complexes, however, the excited electron will be forced to transfer from the nonbonding d-orbit to the s-orbit. Since by the s-electron a larger repulsing effect is exerted on the tetrahedral ligands, that may be the cause of the high decrease in stability.

We want to continue our investigations and magnetic measurements are planned to clarify this problem.

Experimental

Preparations of Hydrogen Chelates

were carried out according to Zincke and Lawson's method [7] and our modifications [1] respectively.

Preparations of Metal Chelates

To two moles of hydrogen chelates dissolved in butanol (1g/50 ml) one mole of corresponding metal (II) acetate in 50 per cent aqueous methanol (1g/70 ml) was added and refluxed for thirty minutes. The obtained dark coloured crystals were recrystallized by dissolving in hot benzene (1g/500 ml) and precipitated with twice volume of methanol. Analytical data are summarized in Table 3.

Table 3

Melting point and data of analysis of the metal complexes BPhNA.
Theoretical values in parenthesis.

	Co(BPhNA) ₂	Ni(BPhNA) ₂	Cu(BPhNA) ₂
	m.p. 286°	m.p. 304°	m.p. 263°
R = R' = H	N /11.94/ 12.29 Co / 8.39/ 8.30	N /11.98/ 11.85 Ni / 8.35/ 7.99	N /11.89/ 11.99 Cu / 8.95/ 8.72
	m.p. 350°	m.p. 350°	m.p. 260°
R = R' = CH ₃	N /11.08/ 11.11 Co / 7.76/ 7.18	N /11.05/ 11.08 Ni / 7.73/ 7.69	N /11.20/ 11.10 Cu / 8.47/ 8.40
	m.p. 325°	m.p. 317°	m.p. 274°
R = R' = Cl	N / 9.90/ 9.64 Co / 7.01/ 6.79	N /10.0/ 9.90 Ni / 6.98/ 7.16	N / 9.94/ 9.65 Cu / 7.50/ 7.63

Kinetic investigations

To a 10⁻⁴ mole/l benzene solution of metal complexes benzene acetic acid solution of identical volume has been added and the change of absorbancy measured with Pulfrich photometer (filter S57, 2 cm cells) at 18° C. To obtain well measurable rates of identical order of magnitude the concentration of acetic acid must be 10⁻² mole/l in the case of copper complexes and one mole/l in nickel and cobalt complexes.

Table 4. demonstrates the half-periods of reaction (in minutes) found experimentally.

Table 4

	Co/BPhNA/2	Ni/BPhNA/2	Cu/BPhNA/2
M/BPhNA/2: HOAC	1:10 ²	1:10 ²	1:10 ²
R = R' = H	3,15	2,10	0,50
R = R' = CH ₃	2,10	1,80	0,20
R = R' = Cl	3,55	3,00	0,95

Rate constants computed from these data on the basis of the kinetic second order are given in Table 1. The assumption of second order is supported by investigations carried out on Cu/BPhNA/2 complexes /R=R' = CH₃/ substituted by methyl radicals reacting with the highest rate. This compound decomposes already with fourfold excess of acid in measurable rate. The mean values (732 min⁻¹, mol⁻¹) of the constants computed with the formula of the second order rate constant is in fairly good agreement with the constant (696 min⁻¹, mol⁻¹) computed from the half-period of decomposition with a 100-fold excess of acid.

Similarly determined rate constants of decomposition of the metal chelates M(BAN)₂ are given in Table 2. The authors want to thank professor G. Schay for his interest and invaluable advice in this work. Thanks are also due to Mrs. Gy. Kerecsényi and Miss M. Barkics for carrying out the analysis.

References

- [1] Messmer, A., J. Várady, I. Pintér: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Oszt. Közl. 9, 329 (1957).
Acta Chim. Hung. 15, 183 (1958).
- [2] Messmer, A., O. Szimán: Magy. Kém. Folyóirat 64, 290 (1958).
- [3] Irving, H., R. J. P. Williams: J. Chem. Soc. 1953, 3202.
- [4] Charrier, B., A. Beretta: Gazzetta 56, 869 (1926).
- [5] Gillespie, R. J., R. S. Nyholm: Quart. Rev. 11, 360 (1957).
- [6] Kimball, G. E.: J. Chem. Phys. 8, 188 (1940).
- [7] Zincke, T., A. T. Lawson: Ber. 20, 1168 (1887).

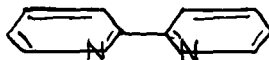
ÜBER DIE STABILISIERUNG UNGEWÖHNLICH NIEDERER OXYDATIONSSTUFEN DES CHROMS,

VANADINS UND TITANS MIT 2,2'-DIPYRIDYL

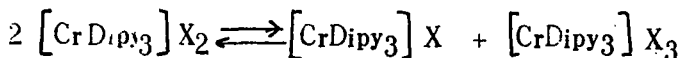
Von S. HERZOG

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich Schiller Universität, Jena

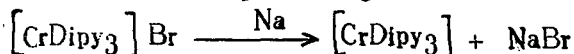
Der Komplex des 2,2'-Dipyridyls



mit Chrom(II) bromid $[\text{CrDipy}_3]\text{Br}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ist seit langem bekannt, desgl. auch seine an der Luft freiwillig verlaufende Oxydation zum Chrom(III)-Komplex $[\text{CrDipy}_3]^{3+}$, der z. B. als Perchlorat isoliert werden kam [1]. Vor einigen Jahren gelang uns [2] die Auffindung des entsprechenden Chrom(I)-Komplexes $[\text{CrDipy}_3]\text{X}$ ($\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{ClO}_4$) als erstem erkannten Vertreter eines Cr(I)-Komplexes überhaupt, und zwar sowohl durch Reduktion des Cr(II)-Komplexes als auch durch eine eigenartige, lösungsmittelabhängige Disproportionierungsreaktion gemäss

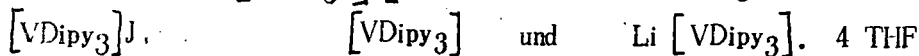


Kürzlich konnten wir den Cr(I)-Komplex völlig entladen 3 :



Der entstehende Cr(0)-Komplex hat wie zu erwarten nicht mehr den Charakter eines Komplexsalzes, sondern den eines Nichtelektrolyten, löst sich in Benzol und ist sublimierbar.

Eine ganz ähnliche stufenweise Entladung gelang uns auch beim entsprechenden Vanadiumkomplex $[\text{VDipy}_3] \text{J}_2$. Hier sind die Verbindungen



(THF = Tetrahydrofuran) isoliert worden, d.h. es gelang erstmalig eine Umladung über die Oxydationsstufe Null hinaus unter Erhalt der Komplexzusammensetzung [4].

Beim Wechsel der Oxydationsstufen zeigen sich in beiden Reihen charakteristische Ähnlichkeiten der Lösungsfarbe isosterer Partikeln:

33 El.	$[\text{VDipy}_3]^{2+}$	grün	$[\text{CrDipy}_3]^{3+}$	gelb
34 El.	$[\text{VDipy}_3]^+$	rot	$[\text{CrDipy}_3]^{2+}$	rot
35 El.	$[\text{VDipy}_3]^0$	blau	$[\text{CrDipy}_3]^+$	blau
36 El.	$[\text{VDipy}_3]^-$	rot	$[\text{CrDipy}_3]^0$	rot

Auch im chemischen Verhalten äussert sich diese Ähnlichkeit, z.B. neigt der V(I)-

Komplex wie der Cr(II)-Komplex zur milieuhängigen Disproportionierung.

Der gemessene effektive Paramagnetismus nimmt bei Annäherung an das Kryptonsystem entsprechend den sich aus einer $3d^2 4s 4p^3$ -Hybridisierung ergebenden Vorstellungen ab:

33	$[\text{CrDipy}_3]^{3+}$	$[\text{VDipy}_3]^{2+}$	
34	$[\text{CrDipy}_3]^{2+}$	$[\text{VDipy}_3]^{1+}$	
35	$[\text{CrDipy}_3]^+$	$[\text{VDipy}_3]^0$	
36	$[\text{CrDipy}_3]^0$	$[\text{VDipy}_3]^-$	

Offensichtlich besteht hier also ein Zusammenhang zwischen Farbe und Bindungszustand, worauf auch die rote Farbe des lange bekannten, ebenfalls diamagnetischen Eisen(II)-Komplexes $[\text{FeDipy}_3]^{2+}$ hinweist, der mit dem Cr(O)- und V(-I)-Komplex isoelektronisch ist.

Als wir versuchten, entsprechende Titankomplexe herzustellen, gelang uns uns Reduktion ausgehend vom Titanetrachlorid bis zur Ti(O)-Stufe $[\text{TiDipy}_3]$ und weiterhin zum Li $[\text{TiDipy}_3]$, 3,5 THF, also einem Ti(-I)-Komplex [5]. Die Lösungsfarbe des letzteren ist – wie aus Isosteriegründen mit den ebenfalls blauen Lösungsfarben des V(O)- und Cr(I) und Fe(III)-Komplexes zu erwarten – blau und sein effektiver Paramagnetismus deutet wie bei diesen auf 1 ungepaartes Elektron. Die Lösungsfarbe des Ti(O)-Komplexes $[\text{TiDipy}_3]$ ist aber nicht – wie man auf Grund derselben Analogie erwarten sollte, – rot, sondern blauviolett, und die Messung ergibt Diamagnetismus, d. h. es ist kein ungepaartes Elektron vorhanden.

Was den Bindungszustand in diesen Komplexen betrifft, so besteht, wie im Vortrag näher ausgeführt werden soll, Grund zur Annahme einer „back-donation“ an der Hybridisierung unbeteiligter Elektronenpaare des 3d-Niveaus unter Ausbildung von Metall-Stickstoff-Doppelbindungen. Die hier nach anzunehmende Fähigkeit des 2,2'-Dipyridyls zur Elektronenaufnahme konnte von uns kürzlich durch Addition von Alkaliatomen an Dipyridyl bewiesen werden. Dabei entsteht, z.B. mit Lithium, ein rotes paramagnetisches Mono-Addukt $\text{LiDipy}_n \cdot n \text{ THF}$ und durch längere Einwirkung von überschüssigem Lithiummetall ein grünes diamagnetisches Di-Addukt $\text{Li}_2 \text{Dipy}_n \cdot n \text{ THF}$ [6].

Literatur

- [1] Barbieri, G.A., A. Tettamanzi: Atti R. Accad. Lincei Roma Rend. 6, 877 (1932)
- [2] Hein, Fr., S. Herzog: Z. Anorg. Allg. Chem. 267, 337 (1952).
- [3] Herzog, S., K.-Chr. Renner, W. Schön: Z. f. Naturforsch. 12 b, 809 (1957).
- [4] Herzog, S.: Z. anorg. allg. Chem. 294, 155 (1958).
- [5] Herzog, S., R. Taubs: Angew. Chem. 70, 469 (1958).
- [6] Herzog, S., G. Hahn: unveröffentlicht.

BINDUNGSPROBLEME DER CYANIDKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLEN IM LICHT E IHRER INFRAROTSPEKTREN

Von G.BCR

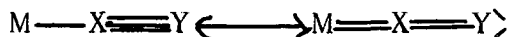
Forschungsinstitut für Erdöl- und Erdgaschemie, Veszprém

Einleitung

Bezüglich der Bindungsart der Liganden in den Komplexverbindungen kann man auf molekülspektroskopischem Wege zu wertvollen Ergebnissen gelangen. Falls wir Verbindungen von gleicher oder nahezu gleicher Molekülsymmetrie vergleichen, kann das umständliche Berechnen der Kraftkonstante vermieden werden, und können schon aus der unmittelbaren Nebeneinanderstellung der Valenzschwingungsfrequenzen wertvolle Schlüsse über die Verschiebung des Bindungscharakters gezogen werden [1].

Das Wichtigste der Feigerungen, die aus den X-Y Frequenzen der Komplexe von Typ $[M(XY)_m]^n$ gezogen werden können, beziehen sich auf die Werte der Bindungsgraden [2]. Da zwischen Bindungsstärke und Bindungsgrad der folgende Zusammenhang besteht [3]:

Bindungsstärke = Bindungsgrad · σ -Hybrid-Bindungsstärke und damit die Frequenz der X-Y Schwingung werden im Falle von Komplexen, bei denen die Hybridisation der Ligandatomen dieselbe ist, nur vom Bindungsgrad bestimmt. Das ist der Fall z.B. bei den Metallcarbonylen und Cyanokomplexen, bei denen das Kohlenstoffatom eine $[sp]$ Hybrid- σ -Bindung besitzt. Demzufolge können aus den Molekülspektren dieser Verbindungen unmittelbare Näherungangaben über die Anteilnahme der beiden mesomeren Grenzformeln:



bzw. über den durchschnittlichen Bindungsgrad der X-Y Bindung gewonnen werden.

Aus den publizierten C-N Valenzschwingungsfrequenzen der Cyanokomplexen ist die eindeutige Wirkung der Koordinationszahl, der Oxydationszahl und der Periodenzahl des Metallatoms auf die C-N Frequenz, d.h. auf den Bindungsgrad zu beobachten:

höher	←	Frequenz (Bindungsgrad)	→	niedriger
niedriger	←	Koordinationszahl	→	höher
höher	←	Oxydationszahl	→	niedriger
höher	←	Periodenzahl	→	niedriger

Die Einwirkung der Koordinationszahl und der Oxydationszahl wurde unlängst von El-SAYED und SHELINE [4] behandelt. Um allgemeine Folgerungen bezüglich auf den Zusammenhang zwischen C-N Frequenz und der Lage des Komplexbildners im Periodensystem ziehen zu können, sind die bisher publizierten spektralen Angaben noch ungenügend. Doch sind einige Tendenzen schon zu bemerken. Bei den Hexacyanokomplexen der dreiwertigen Metalle Cr(III), Mn(III), und Fe(III) ist eine geringe Abnahme der C-N Frequenz in der Richtung $\text{Cr} \rightarrow \text{Fe}$ zu beobachten. Die Frequenzen der beiden isoelektronischen Hexacyanokomplexen des Mn(II) und Fe(II) mit Edelgaskonfiguration stimmen praktisch überein.

Bei den Tetracyanokomplexen der Ni-, Pd-, Pt-Gruppe und auch bei den Komplexen der Cu-, Ag-, Au-Gruppe mit verschiedenen Koordinationszahlen ist eine deutliche Zunahme der C-N Frequenz in der Richtung der schwereren Komplexbildner zu beobachten, was darauf hinweist, dass je weniger kompakt der Aufbau der Elektronenhülle des Komplexbildners ist, desto niedriger die Anteilnahme der Struktur mit Doppelbindungen ist. Es ist interessant darauf hinzuweisen, dass die Wirkung der Lanthanidenkontraktion um so stärker zu bemerken ist, je weniger die d-Schale des Metallatoms aufgefüllt ist, infolgedessen besteht zwischen den C-N Frequenzen der analogen Komplexe der 3d- und 4d-Metalle ein grösserer Unterschied, als zwischen den der 4d- und 5d-Metalle; als jedoch die d-Schale ganz besetzt ist, werden diese Unterschiede praktisch gleich.

Diesen Themenkreis möchten wir nach der Untersuchung der noch fehlenden Spektren an anderer Stelle eingehender behandeln. Diesmal soll nur daran hingewiesen werden, dass aus den Frequenzangaben wir zu dem Ergebnis gelangen können, dass der C-N Bindungsgrad in den Cyanokomplexen einen Wert zwischen 2,6 und 2,8 hat, d.h. die Struktur mit Dreifachbindungen einen Anteil von 60-30 %, die mit Doppelbindungen einen von 20-40 % hat. Der Komplex des nullwertigen Nickels besitzt eine Sonderstellung von einem etwa 2,5 wertigen Bindungsgrad.

Infrarotspektren des Nitrosyl- und Carbonylpentacyanoferrat-Ions

HERINGTON und KYNASTON [5] untersuchten die Infrarotspektren einiger Pentacyanoferrat-Komplexe vom Typ $\text{M}_n^+[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{X}]$. Sie bewiesen, dass die Substitution neutraler X-Liganden (z.B. H_2O , NH_3) den Wert der CN-Frequenz des Komplexes praktisch nicht beeinflusst. Das Eintreten einer NO-Gruppe verschiebt dagegen stark die Frequenz der C-N Schwingung in höherer Werte Richtung.

Die von diesen Autoren für das Natriumnitroprussiat angegebenen Frequenzwerte schienen uns aber nicht befriedigend, zu sein weil nach schwingungsanalytischen Überlegungen mehrere CN-Banden im Ultrarotspektrum dieses Komplexes zu erwarten sind. Sie gaben dagegen nur eine CN-Frequenz bei 2152 cm^{-1} und eine NO-Frequenz bei 1938 cm^{-1} an. Der Genauigkeit dieser Frequenzwerte wurde als $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

Wir haben das Spektrum des Natriumnitroprussiates mit den Spektren vom $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ und $Na_3[Fe(CN)_5CO]$ zusammen neuerlich untersucht. Das Spektrum dieses letzteren Komplexes wurde unseres Wissens bisher noch nicht veröffentlicht.

Die oktaedrische $[M(CN)_6]^{n-}$ Komplexionen gehören zur Punktgruppe O_h . Es treten drei Normalschwingungen auf, die den Charakter einer C-N Valenzschwingung haben [6]. Daraus sind ν_1 und ν_3 infrarotaktiv und treten nur im Raman-Spektrum auf. Die dreifach entartete ν_6 -Schwingung ist dagegen infrarotaktiv und ist im Raman-Effekt verboten.

Bei der Substitution einer CN-Gruppe mit einer CO- oder NO-Gruppe vermindert sich die Symmetrie und das resultierende Ion wird zur Punktgruppe C_{4v} gehören. Der Übergang der Schwingungsklassen (-rassen) des Hexacyanokomplexes in die des NO- bzw. CO-Pentacyanokomplexes sind in der Tab. 1. zusammengestellt.

Tabelle 1

$[M(CN)_6]^{n-} ; O_h$			$[M(CN)_5XY]^{n-} ; C_{4v}$				
2 A_{1g}	R	→	2 A_1	---	---	---	---
2 E_g	R	→	2 A_1	---	2 B_1	---	---
1 F_{1g}	inakt.	→	---	A_2	---	---	E
4 F_{1u}	IR.	→	4 A_1	---	---	---	4 E
2 F_{2g}	R.	→	---	---	---	2 B_2	2 E
2 F_{2u}	inakt.	→	---	---	2 B_1	---	2 E
			8 A_1	A_2	4 B_1	2 B_2	9 E
			R. + IR.	ia.	R.	R.	R. + IR.

Daraus folgt, dass die NO- bzw. CO-Prussiatkomplexe statt drei, fünf solche Normalschwingungen besitzen, die den Charakter einer C-N und N-O (bzw. C-O) Valenzschwingung haben (Tab. 2).

Tabelle 2

O_h			C_{4v}		
Normal Schwingung	Schwingungs klasse	Aktivität	Normal Schwingung	Schwingungs klasse	Aktivität
ν_1	A_{1g}	R. \longrightarrow	ν_1	A_1	R. + IR.
ν_3	E_g	R. $\begin{array}{c} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array}$	ν_2	A_1	R. + IR.
			ν_{10}	B_1	R
ν_6	F_{1u}	IR. $\begin{array}{c} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array}$	ν_3	A_1	R. + IR.
			ν_{16}	E	R. + IR.

Daraus sind vier infrarot- und Raman-aktiv und zwar drei C-N-Schwingungen und ein N-O, bzw. C-O Valenzschwingung.

Beim $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ konnten erwartungsgemäss vier Absorptionsbanden beobachtet werden, von welchen drei nebeneinander, der vierte dagegen bei niedrigerer Wellenzahl auftrat. Die gemessenen Wellenzahlenwerte sind:

$Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$	2174 cm^{-1}	} $\nu(C \equiv N)$
	2159 "	
	2141 "	
	1940 "	$\nu(N \equiv O)$

Beim $Na_3[Fe(CN)_5CO]$ treten nur zwei starke Absorptionsbanden auf, deren Wellenzahlenwerte 2088 und 2037,5 cm^{-1} sind. Die folgenden drei Argumente unterstützen die Ansicht, dass die zuerstgenannte Bande zur C-O Schwingung, die Bande von der Wellenzahl 2037,5 cm^{-1} zur C-N Schwingung gehört.

1./ Obwohl im Spektrum drei separierte C-N Banden nicht zu wahrnehmen sind, weist die Banden von 2037,5 cm^{-1} bei ungefähr 2025 und 2050 cm^{-1} zwei "Schultern" auf.

2./ Der Wellenzahlenwert von 2037,5 cm^{-1} stimmt sehr gut mit den für andere Pentacyanoeisen(II)-Verbindungen angegebenen Werten überein [5].

3./ Der Wert von 2037,5 cm^{-1} wäre für eine Carbonylbande in einem Komplex mit +2-wertigem Metallatom zu niedrig.

Demzufolge halten wir die folgende Zuordnung für sehr wahrscheinlich:

$Na_2[Fe(CN)_5CO]$	2088 cm^{-1}	$\nu(C=O)$
	~ 2050 "	} $\nu(C=N)$
	2037,5 "	
	~ 2025 "	

Beim Hexacyanoferrat(III) wurde für die Frequenz der einzigen scharfen C-N Bande 2005 cm^{-1} gemessen. Das Spektrum des Hexacyanoferrat(II)-Komplexes weist eine sehr breite Absorptionsbande auf. Das Maximum liegt zwischen $2040\text{--}2052\text{ cm}^{-1}$. Die breite Bande entsteht offensichtlich aus der Überlappung mehrerer naheliegenden Banden, die infolge der durch Kristallkräfte verursachten Symmetrieverminderung und Aufspaltung der entarteten Normalschwingungen auftreten [7].

Diese Ergebnisse beweisen, dass der Carbonylpentacyanokomplex in jeder Hinsicht tatsächlich als Eisen(II)-Verbindung anzusehen ist, und der Bindungsgrad der übrigen fünf C-N Gruppen trotz des partiell doppelten Charakters der Fe-CO Bindung durch das Eintreten der CO-Gruppe in das Anion nicht beeinflusst wird.

Demgegenüber beweist das Spektrum der Nitroprussiatverbindung, dass in der vielumstrittenen Frage der Wertigkeit des Eisenatoms in dieser Verbindung [8], [9] zugunsten der Oxydationszahl von +3 entschieden werden muss. Die Tatsache, dass die Frequenz der C-N Valenzschwingung noch höher als im Hexacyanoferrat(III) liegt, weist darauf hin, dass das Eisenatom noch überdies eine positive Ladung besitzt, und das Komplexion derart polarisiert ist, dass das negative Ende des Dipols in der Richtung der NO-Gruppe liegt. Dasselbe wurde früher auch im Falle des $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ sowie durch Dipolmessungen [10], [11] als auch durch Infrarotuntersuchung [2] bewiesen.

Literatur

- [1] Irving, R.J., E. A. Magnusson: J. Chem.Soc. 1958, 2283 .
- [2] Bor, G.: Vortr. Tagung d. Vereines ung. Chemiker, Budapest, Mai 1958.
- [3] El-Sayed, M.F.A., R.K.Sheline: J.Am.Chem.Soc. 80, 2047 (1958).
- [4] El-Sayed, M.F.A., R.K.Sheline: J.Inorg. Nucl.Chem. 6, 137 (1958).
- [5] Herington, E.F.G., W.Kynaston: J.Chem.Soc. 1955, 3555.
- [6] Hawkins, N.J., H.C.Maitraw, W.W.Sabol, D.R.Carpenter: J.Chem.Phys. 23, 2422 (1955).
- [7] Bonino, G.B., G.Fabbri: Atti accad.nazl. Lincei. Rend. 20, 414 (1956).
- [8] Remy, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 6.Aufl.Bd.II., S.282.
- [9] Seel, F.: Z. anorg. allg. Chem. 249, 308 (1942).
- [10] Malatesta, L., A.Sacco: Z. anorg. allg.Chem. 274, 341 (1953).
- [11] Hieber, W., E.Weiss: Z. anorg. allg. Chem. 287, 223. (1956).

POLAROGRAPHIE DER KOBALT-KOMPLEXE

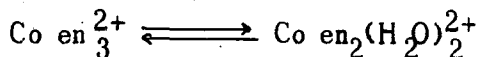
Von A. A. VLČEK

Polarographisches Institut der Tscheschlowakischen Akademie der
Wissenschaften

Die grosse Entwicklung der Koordinationschemie der letzten Jahre ist durch das Bestreben verursacht, die Eigenschaften der Komplexe auf Grund ihrer Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse zu erklären. Dieses Bestreben führt einerseits zum Studium neuer Verbindungen und andererseits zu tieferem Studium der schon lange bekannten Komplexe aus neuen Gesichtspunkten.

In meinem Vortrag möchte ich am Beispiel der Kobalt-Komplexe zeigen, welche Möglichkeiten die Polarographie in dieser Hinsicht bietet. In der Chemie der Kobaltkomplexe gibt es noch immer viele unerklärte Probleme.

Als erstes möchte ich die Geschwindigkeit des Elektronenaustausches zwischen den Komplexen des zwei- und dreiwertigen Kobalts nennen. Es ist bekannt, dass der Elektronenaustausch zwischen $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ sehr langsam verläuft und dass andererseits der Austausch zwischen Co en_3^{2+} und Co en_3^{3+} verhältnismässig schnell ist. Die Ursache dieses Verhaltens ist nicht bekannt, da die beiden Komplexe ihrer Bindungsverhältnisse nach sehr ähnlich sind. Polarographisches Verhalten ist dem Verhalten beim Elektronenaustausch in der Lösung analog: Das Redoxsystem $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} - \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ist polarographisch irreversibel: Die Reduktion des dreiwertigen Komplexes verläuft mit einer Überspannung von 100-250 mV (der Zusammensetzung der Lösung nach!) und die Oxydation des zweiwertigen Komplexes wurde noch nicht beobachtet. Das System $\text{Co en}_3^{3+} - \text{Co en}_3^{2+}$ ist reversibel, das heisst, die Elektrodenprozesse verlaufen schnell und das Elektrodengleichgewicht ist augenblicklich eingestellt. Man kann zeigen dass der Komplex $\text{Co en}_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ auf der Quecksilberelektrode nicht mehr oxydierbar ist, was sich durch Absinken der Oxydationswelle des zweiwertigen Kobalts äussert, falls durch die Änderung der Zusammensetzung der Lösung das Gleichgewicht



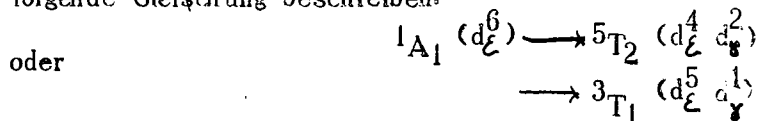
zur rechten Seite verschoben wird [1]. Im Bestreben die Frage der Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Elektrodenprozesses (hauptsächlich der Oxydation) von der Zusammensetzung des Komplexes zu erklären, haben wir versucht auch andere Komplexe des zweiwertigen Kobalts zu finden, die polarographisch oxydierbar sind. Bis jetzt haben wir nur zwei gefunden: $\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ und $\text{Co}(\text{o-phen})_3^{2+}$ [2]. Es ist aber nicht möglich das Verhalten dieser Komplexe auf der Quecksilberelektrode zu verfolgen, da die Oxydation durch die anodischen Effekte der freien Liganden überdeckt ist. Auf der vibrierenden Platinelektrode

beobachtet man eine fast reversible Oxydation des zweiwertigen Kobaltdipyridylkomplexes.

Bei der irreversiblen Reduktion gibt das Halbstufenpotential der Welle die Geschwindigkeit der Elektronenübertragung an. Wir haben auf einer ganzen Reihe der Komplexe verfolgt, wie diese Geschwindigkeit von der Struktur des Depolarisators, d.h. von der Zusammensetzung des Komplexes abhängt. Es hat sich gezeigt, dass in der Reihe $(Co(X)_5Y)$ die Reduktion um so leichter d.h. schneller verläuft, je grösser die Asymmetrie des Komplexes ist [3]. Die Asymmetrie des Komplexes haben wir mit Hilfe der Absorptionsspektren ausgedrückt. Wir haben diese Asymmetrie, aus der Theorie des Ligandenfeldes ausgehend, mit einem Parameter ΔV beschrieben, der der Differenz des I. Absorptionsmaximums des symmetrischen CoX_6 Komplexes und des Ia Maximum des betreffenden asymmetrischen Komplexes gleich ist. Es hat sich herausgestellt, dass das Halbstufenpotential diesem Parameter - der Rotverschiebung - linear proportional ist. Die Proportionalitätskonstante ändert sich mit der Natur des Liganden X und auch für verschiedene Reihen der Liganden Y haben wir verschiedene Proportionalitätskonstanten gefunden.

Die beobachteten Abhängigkeiten haben wir mit Hilfe folgender Hypothese erklärt:

Der Komplex des dreiwertigen Kobalts, der die Elektronenkonfiguration $1A_1 (d_\epsilon^6)$ besitzt, ist nicht fähig das Elektron von der Elektrode zu empfangen, da die Elektronenaffinität des lockernden d_γ Orbitals sehr gering ist. Vor der eigentlichen Elektronenübertragung muss also eine Änderung der Elektronenkonfiguration stattfinden die zum Freimachen eines Orbitals mit genügender Elektronenaffinität und zum Lockern des ganzen Komplexes führen würde. In der ersten Annäherung kann man die Änderung durch folgende Gleichung beschreiben:



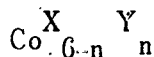
Diese Änderung entspricht dem Übergang, der sich in Absorptionsspektren äussert, und dadurch bekommt die beobachtete Abhängigkeit theoretische Begründung. Diese Änderung der Struktur verläuft umso leichter, je grösser die Asymmetrie des Komplexes ist. Ich muss aber betonen, dass die eigentliche Änderung, die im Rahmen des Aktivationsprozesses auf der Elektrodenoberfläche stattfindet, nicht eine spektroskopisch beobachtbare Änderung ist. Bei tieferem Bearbeiten dieser Hypothese zeigt sich, dass die Konfiguration des aktivierten Komplexes als eine Mischung verschiedener Zustände ausgedrückt werden kann:

$$\Psi(akt) = a_1 \Psi_1 (d_\epsilon^6) + a_2 \Psi_2 (d_\epsilon^4 d_\gamma^2) + a_3 \Psi_3 (d_\epsilon^5 d_\gamma^1)$$

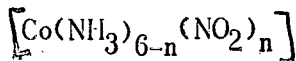
Die Energie dieses Zustandes ist dem Unterschied der Energien der Zustände Ψ_1 , Ψ_2 und Ψ_3 proportional. Ausserdem hängt die Energie des Zustandes $\Psi(akt)$ von der Stärke des Elektrodenfeldes ab und auch andere, sekundäre Effekte kommen zur Geltung deren Einfluss sich in den Unterschieden der

Proportionalitätskonstanten für verschiedene Reihen von Liganden aussert.

Betrachten wir jetzt die Reduktion einer Reihe von Komplexen, die man allgemein durch die Formel



ausdrücken kann. Für $n = 0$ bekommen wir das Halbstufenpotential des Komplexes $\text{Co} \begin{matrix} \text{X} \\ 6 \end{matrix}$ für $n = 6$ des Komplexes $\text{Co} \begin{matrix} \text{Y} \\ 6 \end{matrix}$, die ganz allgemein verschieden sind. Nach dem, was wir gesagt haben, muss jedes Absinken der Symmetrie des Komplexes zur Verschiebung des Halbstufenpotentials zu positiven Werten führen, und man würde dann erwarten, dass die Abhängigkeit des Halbstufenpotentials von n die Form einer unsymmetrischen Parabel haben wird. Diese Abhängigkeit wurde für die Reihe $\text{Co}(\text{NH}_3)_{6-n}\text{Ox}_n/2$ gefunden. In dieser Reihe fehlt aber der Wert für $n = 6$ $\text{Co} \text{Ox}_6^{3-}$, da dieser Komplex so negativ reduziert ist, dass die Reduktion mit der Abscheidung des Grundelektrolyts zusammenfällt. Weiter haben wir die Reihe

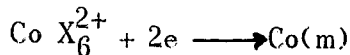


untersucht.

Bei dieser Reihe ist unsere Voraussetzung erfüllt für $n = 0$ bis $n = 4$. Der Komplex mit $n = 6$ stellt eine Ausnahme dar, da seine Reduktion bei $+0.2\text{V}$ stattfindet. Dieses anomale Verhalten des $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ Komplexes kann auf die grundsätzliche Änderung der Beweglichkeit der Elektronen im Komplex zurückgeführt werden. Die Konjugation der π -Elektronen im $\text{Co}(\text{NO}_2)_6^{3-}$, die durch die Substitution der ersten zwei Gruppen mit NH_3 -Gruppen zerstört wird, verursacht leichtere Polarisierbarkeit des Komplexes in dem Elektrodenfeld und so auch die Reduktion bei positiveren Potentialen.

Ein weiteres Problem stellt die Frage der Reduktion des zweiwertigen Kobalts dar. Beim Verfolgen einer ganzen Reihe der Kobalt (II) Komplexe hat sich herausgestellt, dass die Reduktion auf drei verschiedenen Wegen verlaufen kann [4]:

1./ Die direkte Reduktion zum Metall:



Dieses Verhalten zeigen die Aquo-komplexe und auch einige andere Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden.

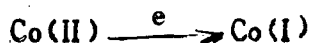
2./ Die zweielektronige Reduktion mit niederwertigen Komplexen als Zwischenprodukte.



Dieses Verhalten zeigen die Äthylendiamin, Ammoniak, Pyridin und vielleicht auch Chlorid Komplexe. Die Komplexe von Co(I) und Co(O) kann man auf der Elektrodenoberfläche nachweisen.

3./ Die Reduktion verläuft nur mit einem Elektron und das Endprodukt der Reduktion ist ein beständiger Komplex des einwertigen Kobalts

[2], [4], [5].



Dieses Verhalten wurde bei Komplexen $\text{Co(CN)}_5\text{X}$, Co(dipy)_3^{2+} und Co(o-phen)_3^{2+} gefunden. Die Reduktion des $\text{Co(CN)}_5\text{X}$ -Komplexes ist reversibel. Es ist uns auch gelungen, die entsprechenden Komplexe des einwertigen Kobalts in der Lösung herzustellen und den Dipyridyl Komplex sogar im festen Zustand zu isolieren. Die beiden einwertigen Komplexe zeigen eine anodische Welle bei demselben Potential wie die kathodische, so dass wir das System $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(I)}$ in Komplexen mit Dipyridyl und o-Phenanthrolin als reversibel betrachten können.

Am Ende möchte ich die Anwendung der bisher gefundenen Resultate auf einem komplizierten Fall zeigen. Wir haben auch den Komplex $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_{10}\text{O}_2^{5+}$ verfolgt. Die Verteilung der Elektronen in diesem Komplex ist noch nicht vollkommen aufgeklärt. Eine Theorie nimmt an, dass eines der Kobaltatome im Oxydationszustand $+3$ und das zweite im Oxydationszustand $+4$ ist. Nach der zweiten sind beide Co-atome im Oxydationszustand $+3$ und die "elektron hole" ist auf der $-\text{O}_2-$ Gruppe lokalisiert. Die beiden müssten zu verschiedenen polarographischen Verhalten führen.

Die Verbindung gibt eine dreielektronige Welle bei $+0,3\text{V}$ gegen g.s.K., eine zweielektronige, die der Lage und Form nach der Wasserstoffperoxydwellen identisch ist, und endlich eine vierelektronige Welle, die der Reduktion des zweiwertigen Kobalts entspricht. Dieses Verhalten zeigt, dass die ersten drei Elektronen aufeinander angenommen werden, wobei sich zwei Co(II) Ionen und ein Molekül des Wasserstoffperoxyds bilden. Auf Grund dieser Ergebnisse muss man die Theorie ausschliessen, nach der man ein Co-atom im Oxydationszustand $+4$ annimmt, da die erste Reduktionswelle im Gebiete der Reduktionspotentiale anderer Co(III) Komplexe liegt.

In meinem Beitrag habe ich einen kurzen Überblick über unsere bisherigen Resultate des Studiums der Co-Komplexe gegeben. In den weiteren wollen wir eingehender den Einfluss der cis-trans Isomerie auf das polarographische Verhalten studieren und die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit des Elektrodenprozesses und der Struktur verfolgen.

Literatur

- [1] Vlček, A.A., D. Konrad: Collection, im Druck
- [2] Vlček, A.A.: Z. phys. Chemie, Sonderheft, 143/1958.
- [3] Vlček, A.A.: Discussion Faraday Soc. No. 29, im Druck.
- [4] Vlček, A.A.: Z. Elektrochemie 61, 1014 /1957/.
- [5] Vlček, A.A.: Nature 180, 753 /1957/.

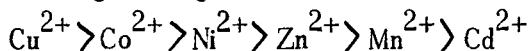
ÜBER DAS POLAROGRAPHISCHE VERHALTEN EINIGER ACETYLACETON-KOMPLEXE

Von L. KISS

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged

Es wurde die polarographische Reduktion einiger Acetylaceton-Komplexe untersucht und festgestellt, dass die Reduktion dieser Verbindungen an der tropfenden quecksilberelektrode irreversibel ist.

In der Literatur [1], [2] finden sich mehrere Daten über die Stabilitätskonstanten der Acetylaceton-Komplexe. Diese Konstanten wurden meistens durch potentiometrische pH -Messungen bestimmt. Auf Grund dieser Werte kann man die folgende Reihenfolge bezüglich der Stabilität aufstellen:



Was die polarographische Untersuchung dieser Komplexe betrifft, stehen nur wenige Daten zur Verfügung.

Es wurde versucht, aus polarographischen Daten auf die Stabilität der Komplexe zu schließen.

1. Experimenteller Teil

$Co(III)$ -, $Co(II)$ -, $Cu(II)$ -, $Zn(II)$ - und $Cd(II)$ -Acetylaceton wurden nach Literaturangaben [3] aus Metallhydroxide und Karbonate hergestellt und durch Umkristallisierung aus organischen Lösungsmitteln gereinigt. Bei der Herstellung des $Co(III)$ -Acetylacetons wurde die Oxydation mit H_2O_2 durchgeführt.

Wegen der geringen Löslichkeit der untersuchten Verbindungen in wässrigen Lösungen, wurde bei den polarographischen Messungen eine Lösung mit folgender Zusammensetzung benutzt: 50% 96%-es Athanol + 50% 0,2 m KNO_3 . Die Konzentration des Komplexes war bei $Zn(II)$ - und $Cd(II)$ -Acetylaceton 0,0005 m und in den anderen Fällen 0,001 m. Das gelöste Sauerstoff wurde aus den Lösungen durch Durchblasen von Stickstoff entfernt. Als Maximumsuppressor diente 1 ml 0,5 %-er Gelatine-Lösung.

Die Polarogramme wurden mittels Polarographen vom Typ V 301 und vom Typ LP 55 aufgenommen. Zur Bestimmung der Halbstufenpotentiale wurde das Potential der tropfenden quecksilberelektrode bei 25°C gegen gesättigte Kalomelektrode gemessen und das Halbstufenpotential aus der Beziehung zwischen $\log \frac{i}{i_d - i}$ und E graphisch bestimmt.

2. Versuchsergebnisse und ihre Auswertung

Auf den Kurven $I - V$ tritt - mit der Ausnahme des $Co(III)$ -Acetylacetons - nur eine Stufe auf. Bei dem $Co(III)$ -Komplex finden sich zwei Stufen, die zu den Vorgängen $Co^{+++} + e = Co^{++}$ und $Co^{++} + 2e = Co$ gehören.

Auf Grund der Beziehung zwischen $\log \frac{i}{i_d - i}$ und E kann man sagen, dass die Reduktion der untersuchten Komplexe an der tropfenden Quecksilberelektrode irreversibel ist. Tab. I. enthält die Halbstufenpotentiale der freien und der in Komplex gebundenen Metallionen und die durch die Komplexbildung verursachte Verschiebung der Halbstufenpotentiale.

Tabelle I

Die E - Werte der freien und in Komplex gebundenen Metallionen

Metall	Freies Metallion E 1/2 (in V)	Komplex E 1/2 (in V)	ΔE 1/2 (in V)
Cu	+0.028	-0.257	-0.285
Co	-1.14	-1.322	-0.182
Zn	-1.007	-1.167	-0.160
Cd	-0.580	-0.595	-0.015

Tabelle II

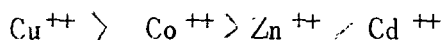
	Quotienten der $\log K_2$ -Werte	Quotienten der ΔE 1/2-Werte
Cu(II) : Co(II)	1.63	1.56
Cu(II) : Zn(II)	1.76	1.78
Cu(II) : Cd(II)	2.4	19.00

Im Institut für Anorganische und Analytische Chemie unserer Universität wurde die Möglichkeit einer cis-trans Isomerie bei Co(III)-Komplexen separieren [4]. Durch polarographische Messungen kann man wegen der Verschiedenheit ihrer Halbstufenpotentiale diese Modifikationen unterscheiden. Die hergestellten Co(III)-Acetylaceton Komplexe wurden durch Messung des Halbstufenpotentials der $\text{Co}^{++} + e = \text{Co}^{++}$ Stufe untersucht. Die Halbstufenpotentiale sind in äthanoliger Lösung -0.163 V und in 0.1 m KNO_3 Lösung -0.092 V gleich. Daraus kann man schliessen, dass es in der Struktur dieser Komplexe keinen Unterschied gibt. Die kristallographischen Untersuchungen unterstützten auch diese Annahme.

Aus dem Vergleich der Diffusionsströme der freien und der in Komplex gebundenen Metallionen ergibt sich, dass die Reduktion in diesen Verbindungen bis Metall verläuft.

Wegen der Irreversibilität der Reduktion gibt es keine Möglichkeit, aus der Verschiebung der Halbstufenpotentiale die Stabilitätskonstanten der Komplexe zu berechnen. Deswegen kann man nur qualitative Aussagen über die Stabilität machen. Mit Rücksicht auf die identische Struktur dieser Komplexe kann man annehmen, dass die Verschiebungen im Halbstufenpotential ganz nahe den Unterschieden der reversiblen Potentiale liegen und so für die Stabilität der Verbindungen bezeichnend sind.

Mit dieser Annahme ist es möglich aus den Werten E die folgende Stabilitätsreihe aufzustellen:



Diese Reihenfolge stimmt mit den Literaturdaten überein. In der Literatur [5] sind für diese Verbindungen die folgenden $\log K_2$ Werte angegeben:

Cu(II)	14,95	Zn(II)	8,81
Co(II)	9,51	Cd(II)	6,59

Die Quotienten dieser Werte sind für die relative Stabilität charakteristisch und dasselbe kann man auch bezüglich der Quotienten der Werte $\Delta E_{1/2}$ sagen. In Tab. II. sind diese Quotienten zusammengestellt.

Die Ergebnisse stimmen - mit der Ausnahme des Cd(II)-Acetylacetons - ganz gut überein. Auffallend ist der sehr kleine $\Delta E_{1/2}$ -Wert bei dieser Verbindung. Diese Frage wird noch untersucht werden.

Bei Co(III)-Acetylaceton ist die Bestimmung des $\Delta E_{1/2}$ -Wertes unmöglich, weil man das Halbstufenpotential des hydratisierten Co(III)-Ions wegen seiner Instabilität nicht messen kann. Das Halbstufenpotential ist bei dem Co(III)-Acetylaceton viel positiver als z.B. bei Co(III)-tris-Äthylendiamin- und bei Co(III)-Hexammin-Chlorid. Auf dessen Grund kann man annehmen, dass die letzteren Verbindungen eine viel grössere Stabilität haben.

In Untersuchungen - die jetzt im Gange sind - werden polarographische Messungen in Lösungen von verschiedenen p_{H} -Werte und Ligand-Konzentrationen durchgeführt.

Literatur

- [1] Martell, A.E., M. Calvin: Chemistry of the Metal Chelate Compounds (New York 1953).
- [2] Izatt, R.M., W. Conard Fernelius: J.Phys. Chem. 59, 80 (1955).
- [3] Gach, F.: Monatshefte für Chemie 21, 116 (1900).
- [4] Bárdi, I.: Vortrag an dem Symposium der Komplexchemie Szeged (1958).
- [5] Bjerrum, J., G. Schwarzenbach, L.G.Sillen: Stability constants of metal-ion complexes. Part I. Organic ligands. (London 1957).

KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER ZERSETZUNG VON KUPFERAMINKOMPLEXE

Von J. NYILASI

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös Universität,
Budapest

Es wurde die Zersetzungsgeschwindigkeit verschiedener Kupferamin-Komplexe zwecks Aufklärung des Zusammenhanges zwischen Komplexbildung und katalytischer Desamination untersucht. Die Versuche wurden in 1 n NaOH Medium bei 100 °C unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft durchgeführt. Während des Fortschreitens der Reaktion wurde die freigewordene Menge des Ammoniak-Stickstoffes gemessen. Dies wurde weiterhin als Prozent des N-Gehaltes des in fragestehenden Amins angegeben. Über die Einzelheiten der Methodik sei auf frühere Mitteilungen hingewiesen [1].

Die Untersuchungen wurden vor allem mit verschiedenen Aminosäuren durchgeführt. Die Gemische waren bezüglich der Aminosäuren 0,04 molar und erhielten verschiedene Mengen von Kupfer. Die grösste Desaminierungsgeschwindigkeit konnte meistens bei Verhältnisse von 1 Mol Aminosäure : 0,05 g-Atomgewicht Cu beobachtet werden (Tab. I.)

Im Falle des Serins, Theonins, Tyrosins, Cysteins und Hystidins zeigte sich aber das Maximum der Zerfallsgeschwindigkeit bei grösserem Metallgehalt.

Das verschiedene Ausmass des Ammoniakabspaltens der einzelnen Aminosäure-Komplexe, - das oft von einer Induktionsperiode eingeleitet wird - steht mit der Komplexstabilität und Raumstruktur im Zusammenhang. Im allgemeinen ist es feststellbar, dass falls am asymmetrischen C-Atom der Aminosäure eine elektronenabstossende Gruppe (Alkylgruppe) anhaftet, ist die Elektronendichte am N-Atom grösser und demgemäss erfolgt die Aufspaltung der C-N-Bindung nur nach längerer Zeit und auch dann nur in kleinerem Masse. Infolgedessen ist auch die Ammoniakabspaltung nicht merkwürdig.

Im Gegenfall aber, wenn das Asymmetriezentrum mit einer elektronanziehende Gruppe (-OH, -SH, -COOH, -C₆H₅) verbunden ist, nimmt die für die C-N Bindung massgebende Elektronendichte ab, und infolge des beiderseitigen elektronabziehenden Effektes geht das Aufspalten der C-N Bindung leichter vor sich, und das Stickstoff spaltet sich als Ammoniak ab. Unter Ausschluss des Luftsauerstoffes zeigt sich eine nennenswerte Ammoniakbildung nur im Falle des Arginin-Kupferkomplexes, was die Folge der bedeutsamen hydrolytischen Spaltung dieser Aminosäure ist [2].

Neben den Aminosäuren wurden auch verschiedene andere Amine untersucht. Darunter wurde gefunden, dass Alanin, Taurin, Nitrilotriessigsäure und Triäthanolamin keine ammoniakliefernde Spaltung untergehen. Weil diese Amine ausser Triäthanolamin das Metall in komplex-gebundener Form zu halten

Tabelle I.

0,05 % Cu

	2	4	6	10	12	16 Stunden
	% N					
Glykokoll	8,8	47,5	91,4	100,0	100,2	100,2
α -Alanin	1,0	2,2	3,5	12,6	28,0	62,0
Valin	0,9	2,1	3,3	5,7	7,1	9,1
Leucin	0,6	1,3	2,1	3,2	4,3	5,6
Cystein	23,4	43,0	64,1	83,7	86,5	88,5
Methionin	3,0	12,5	25,0	42,9	50,0	62,1
Serin	9,9	28,0	50,0	99,9	99,9	99,9
Threonin	1,1	2,4	3,7	7,0	13,5	67,9
C-Phenylglykokoll	32,0	61,9	84,5	93,2	95,8	99,0
Phenylalanin	0,8	1,6	2,5	5,3	7,6	12,4
Tyrosin	4,0	8,9	14,7	27,2	33,6	46,5
3,5-Dinitrotyrosin	37,0	47,5	55,6	64,0	67,0	73,6
Asparaginsäure	0,7	1,5	2,6	5,2	7,7	21,3
Glutaminsäure	3,1	15,0	32,7	70,5	76,4	82,1
Oxyglutaminsäure	0,9	1,8	4,9	15,6	23,5	37,5
Prolin	1,1	5,2	13,0	27,8	35,0	49,9
Oxyprolin	3,2	9,7	15,2	24,9	28,4	35,0
Tryptophan	10,0	18,5	23,0	32,1	28,7	38,5
Histidin	6,6	10,5	12,2	15,3	16,4	18,3

	2	4	6	10	12	16 Stunden
	% N					
Lysin	4,4	9,2	15,7	31,9	39,0	52,0
Arginin	7,5	15,1	22,9	40,9	47,4	59,6
Ornithin	3,0	10,5	25,2	51,5	61,7	75,3
Citrullin	1,1	2,7	5,0	11,0	15,2	24,8

Tabelle II.

0,50 - Cu

Aethanolamin	2,6	5,2	7,0	10,6	12,0	15,5
Diaethanolamin	2,5	9,0	16,2	29,1	32,8	38,5
Triaethanolamin	-	-	-	-	-	-
Aethylendiamin	21,9	40,8	52,5	65,0	68,3	74,0
Propylendiamin	24,0	40,6	52,1	64,1	67,5	72,2
Triethylendiamin	15,4	25,2	33,7	43,5	46,2	49,2
Tetramethylendiamin	-	-	-	-	-	-
Aethylendiamin-tetraessigsäure	0,9	1,8	2,1	9,0	22,6	35,1
Monohydroxyäthyl-trihydroxypropyl-äthylendiamin	1,2	2,6	6,0	19,7	27,2	39,2
Diaminocyclohexan-tetraessigsäure	0,3	0,5	0,7	1,1	1,8	2,5
Diaethylentriamin	37,8	54,1	61,9	71,2	74,3	79,6
Triaethylentetramin	27,8	45,4	55,7	67,2	71,0	77,6

Tabelle III.

L - Alanin - 0,10 - Cu

	2	4	6	10	12	16 Stunden
	% N					
Ohne Weinstein- säure	1,0	1,9	2,6	7,3	10,7	20,5
L-Weinsteinsäure	6,1	31,9	64,5	93,2	97,0	100,1
D- " "	3,5	12,8	33,3	82,1	91,6	99,2
Meso " "	2,0	7,1	17,6	62,5	78,2	91,9

D - Alanin - 0,10 - Cu

L-Weinsteinsäure	3,5	11,2	31,6	79,9	90,0	97,8
D- " "	5,4	30,1	60,6	91,6	94,5	99,1
Meso " "	2,1	6,9	16,5	60,0	76,4	92,6

nicht imstande sind, verbleibt auch die Desamination. Die Kupferkomplexe des Aethanolamins und Diaethanolamins zerfallen in verhältnismässig kleinerem Masse (Tab. II.).

Die Angaben bezüglich der verschiedenen Polyaminen befinden sich ebenfalls in der Tab. II. Diese Daten beziehen sich auf solche Fälle, wo je 1 Mol Komplexbildner 0,5 g-Atomgewichte des Kupfers fallen. Bei der Homologreihe der Diaminen ist es deutlich erkennbar, dass die Desamination bei solchen Umständen den maximalen Wert erreicht, wo die Möglichkeit der Bildung eines 5 gliedrigen Chelatringes, als zur Komplexbildung gegeben ist. Tetra-, Penta- und Hexa-methyldiamin erleiden überhaupt keine Desamination. Diese Amine sind - wie bekannt - für Komplexbildung nicht geeignet.

Vergleicht man die Desaminationsgeschwindigkeit der Kupferkomplexe der Äthylendiamintetraessigsäure und die der 1,2-Diaminocyklohexantetraessigsäure, so ist es wahrnehmbar, dass letztere fast keine Zersetzung erleidet. Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in der elektronabstossenden Wirkung des Cyklohexanringes zu suchen.

Weiterhin konnte festgestellt werden, dass die Anwesenheit verschiedener fremder Komplexbildner auf die Zerfallgeschwindigkeit der Aminkomplexe weitgehend beschleunigend auswirkt.

Wie es meine bisherigen auf Alanin und Weinsteinsäure bezüglichen Beobachtungen bewiesen, ist diese katalytische Wirkung konfigurationsabhängig. Aus der Tab. III. ist es ersichtlich, dass die Geschwindigkeit der Desamination bei Liganden von der selben Konfiguration einen maximalen Wert erreicht.

Literatur

- [1] Nyilasi, J., G. Vargha É.: Magy. Kém. Foly. 62, 339 1956. Acta Chim. Hung. 14, 113 1958.

Nyilasi, J.: Magy. Kém. Foly. 63, 192 1957; 64, 57 1958; 64, 160 1958;

Acta Chim. Hung. 15, 51 1958; 16, 131 1958.

- [2] Warner, R.C.: J. biol. Chem. 142, 705 1942.

Gróh, Gy., J. Nyilasi: Magy. Kém. Foly. 56, 444 1950.

MUTUAL CATALYSIS IN SYSTEM Co(II)-GLYCYLGLYCINE- ASCORBIC ACID-OXYGEN

By M. T. BECK and S. GÖRÖG

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University,

Szeged

Many papers deal with the phenomena observed on the oxygenation of different Co(II)- amino acid and peptide complexes. It was observed that the oxygenation takes place in two steps. The first step is a reversible uptake of molecular oxygen followed by an irreversible process. The most thoroughly studied systems are Co(II)-histidine and Co(II)-glycylglycine [1], [2]. In the earlier investigations it was supposed that the valence of central ion does not change in a Co(II)-histidine system either in a reversible or an irreversible reaction. Tanford and his coworkers' paper does not deal with this problem definitely.

Our investigations aimed to study the catalytic effect of these complexes on autoxidation reactions. Co(II)-glycylglycine was chosen as model, since - according to earlier findings - in the case of Co(II)-histidine complex disturbing by processes have to be taken into consideration. First of all we examined the validity of the earlier statement that the oxidation state of central ion does not change during even the irreversible reaction.

The simplest way for the solution of this problem is the comparative study of the properties of Co(III) complexes and the products of irreversible oxidation [3]. A new method to prepare Co(III)-glycylglycine complex was elaborated. The essence of this method is that the complex is prepared from hexammine Co(III) chloride and glycylglycine in the presence of active carbon as catalyst. The ammonium salt was obtained with 90 per cent yield, the free acid with 30 per cent yield. The properties of complex obtained are the same as that of the product of irreversible oxidation of Co(II) glycylglycine. The anion character of the complex is proved by its electrophoretic behaviour and that the compound can be prepared in the form of ammonium salt.

It may be expected that the complex formed during the reversible oxygenation can catalyse the autoxidation reactions since the attachment of oxygen into the complex molecule causes the weakening of the O-O bond. Really, our experiments showed that the Co(II) glycylglycine complex is an effective catalyst of different autoxidation processes e.g. autoxidation of ascorbic acid.

The gasvolumetric kinetic experiments were carried out in a Csűrös apparatus [4].

Experiments carried out at different pH showed that the velocity of catalytic reaction and the amount oxygen consumed increase with increasing pH(Fig. 1).

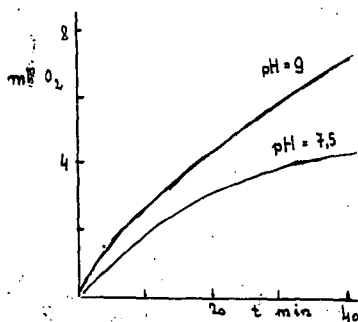


Fig. 1.

Catalyzed oxygen uptake of ascorbic acid at different pH.
(Oxygen consumption of blanks are subtracted.)

$C_{asc} = 4 \cdot 10^{-2}$; $C_{Co} = 4 \cdot 10^{-3}$; terfogat 25 ml.

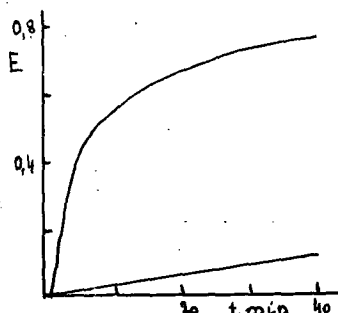


Fig. 2.

Change of absorbance during the oxygenation of Co(II)-glycylglycine complex in the presence and absence of ascorbic acid.

$C_{Co} = 10^{-3}$ mole/l; $C_{asc} = 10^{-2}$ mole/l; pH = 8; cuvette 35 cm; filter S 52

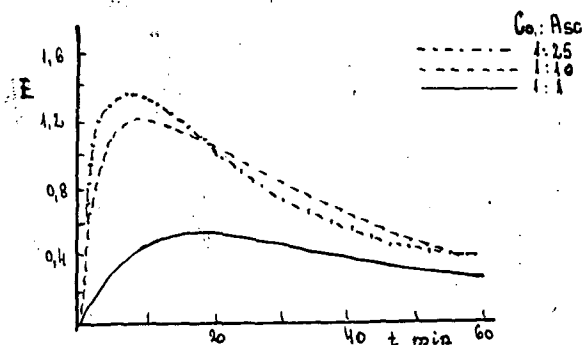


Fig. 3.

Effect of pH on the formation of intermediate. $C_{Co} = 10^{-3}$ mole/l;
pH = 7.5 cuvette 5 cm; wavelength 350 mμ.

Neither the Co(II) nor the product of irreversible oxidation (Co(III)glycylglycine complex) can catalyze the autoxidation of ascorbic acid; consequently, the oxygen carrying Co(II) glycylglycine complex is responsible for the catalysis observed. Below we shall present a direct evidence of this.

During these experiments an unexpected phenomenon was observed. Namely, in the presence of Co(II)glycylglycine complex not only the autoxidation of ascorbic acid is accelerated but the ascorbic acid also increases the velocity of oxygenation of Co(II)glycylglycine complex. This latter process can be easily followed by spectrophotometric measurements. The absorbancy of Co(II)glycylglycine is negligibly small in comparison to the absorbancy of both the oxygen carrying and the irreversible complexes. Simultaneous determination of these two compounds is possible because the brown intermediate has a selective absorbancy in the near ultraviolet while at 520 $m\mu$ the absorbancy both of the complexes is the same. So the measurement at 520 $m\mu$ gives the sum of the complexes, while the measurement at 350 $m\mu$ gives the amount of the oxygen carrying complex only. Experiments were carried out partly with Pulfrich photometer in 3.5 cm cuvette by applying S 52 filter, partly with Beckman B spectrophotometer in 5 cm cuvette at 520 and 350 $m\mu$.

Fig. 2 shows that the velocity of oxygenation of Co(II)-glycylglycine complex is greatly accelerated by ascorbic acid. The effect of the concentration of ascorbic acid on the oxygenation is shown in Fig. 3. For sake of a better perspicuity the data obtained at 350 $m\mu$ are plotted only. As can be seen from Fig. 3 the concentration of the oxygen carrying complex changes according to a maximum curve in time. The rate of oxygen consumption first increases on increasing the concentration of ascorbic acid, over certain concentrations it becomes independent of it. The absorbancy is not reduced to zero even after a longer time because the oxidation products of ascorbic acid also absorb at this wave length.

Fig. 4 shows no effect of pH on oxygenation. It is apparent that both the velocity of oxygenation and the maximum concentration of intermediate increase monotonously on increasing the pH. Concerning TANFORD and his co-workers' investigations, - which are supported by our experiments - that the brown intermediate can be observed at higher pH values only (over pH 8), further, according to the data of Fig. 3 and 4, in the presence of ascorbic acid the intermediate exists for a longer time at relatively low pH, one must suppose that either the ascorbic acid or its oxidation products is built into the complex and hereby stabilises it. Here we note that the complex forming effect of the oxidation products of ascorbic acid exhibits in the autoinhibition phenomenon in this system what is evident from the curve d of Fig. 4. In this experiment the reaction mixture contained beside fresh ascorbic acid an amount of oxidized ascorbic acid, too. In this case the curve lies considerably lower than without oxidized ascorbic acid.

From the comparison of gasvolumetric (autoxidation of ascorbic acid) and the spectrophotometric (oxygenation of Co(II)-glycylglycine) measurements it can be seen that the velocity of autoxidation changes parallel to the concentration of brown intermediate and reduces to the velocity of non-catalyzed reac-

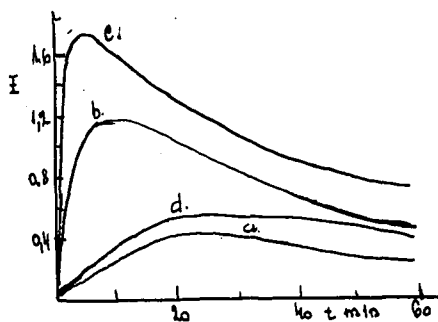


Fig. 4.

Effect of pH on the formation of intermediate. $C_{Co} \cdot 10^{-3}$ mole/l;
 $C_{asc} \cdot 10^{-2}$; cuvette 5 cm; wavelength 350 mμ;
 a.) pH 6.9; b.) pH 7.5; c.) pH 8.1; d.) pH 7.5;
 the solution contains 10^{-4} mole oxidized ascorbic acid, too.

tion when the concentration of intermediate - the catalyst - is reduced to zero.

The autoxidation of ascorbic acid and the oxygenation of Co(II) glycylglycine are not simple reactions themselves. The simultaneous investigation of these makes almost impossible the quantitative treating of the data. Nevertheless the experiments show that in the system Co(II)-glycylglycine-ascorbic acid-oxygen mutual catalysis or otherwise the step-by-step activation of molecular oxygen have to be taken into consideration. From the molecular oxygen and ascorbic acid a labile adduct forms. This adduct can react with Co(II)glycylglycine in a fast reaction whereas the oxygen carrying complex and ascorbic acid form. The oxygen carrying complex having a higher activated oxygen oxidises the ascorbic acid with greater velocity than the molecular oxygen.

It is impossible to give a detailed mechanism because of the mentioned disturbing by-processes. According to our preliminary experiments the Co(II) glycylglycine complex can also catalyse the autoxidation of sulphite and the phenomena observed in the case of ascorbic acid appear in this system, too. Further experiments with this and other simple redox systems will be carried out.

References

- [1] Hearon, J.Z., D. Burk: J. Nat. Cancer Inst. 9, 337 (1949).
- [2] Tanford, C., D.C. Kirk, M.K. Chantooni: J. Amer. Chem. Soc. 76, 5325 (1954)
- [3] Beck, M.T.; Naturwiss. 45, 162 (1958).
- [4] Csürös, Z., K. Zech, T. Pfliegel: M.T.A. Kém.Tud.Oszt. Közl. 1, 41 (1952).

POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF THE COMPLEXONATES OF ALKALINE-EARTH METALS AND ALKALI METALS

By K. GYÖRBIRO

Department of Inorganic Chemistry, Polytechnical University,

Budapest

The effect of complex-formations on the polarographic waves of alkali and alkaline-earth metal ions has scarcely been studied. As the investigation of this matter is a very interesting one from theoretical, complex-chemical, practical and analytical point of view, I began investigations in this direction, at first using the Schwarzenbach's complexons.

After a few pre-experiments this method looked promising: to examine the formation of the polarographic waves of alkali and alkaline-earth metal ions as a function of pH in the presence of nitriloacetic acid (NTA i.e. H_3X) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA i.e. H_4Y) as complexforming. According to Koryta and Kössler [1] between the stability constant of the complex (K_{MZ}) and the height of the polarographic wave (i_1) to be measured in solution with given pH the following expression exists:

$$K_{MZ} = \frac{(i_d - i_1) [H^+]}{i_1 \left[c_s - c_M \left(1 - \frac{i_1}{i_d} \right) \right] \cdot K_j}$$

where i_d is the height of the polarographic wave if there is no complex-formation c_s is the total (analytical) concentration of the complexforming, c_M is the total (analytical) concentration of the metal, K_j are the last dissociation constants of the NTA i.e. of the EDTA the values of them are according to Schwarzenbach and co-workers [2] in 0.1 n KCl solution for NTA: $pK_3 = 9.73$; for EDTA: $pK_3 = 6.16$ and $pK_4 = 10.26$.

This expression can be used for calculating stability constants, if the dissociation of the complex ion takes place rather slowly and the kinetic member from the dissociation of the complex ion does not increase the height of the diffusion wave corresponding to the concentration of free cations. In studying the NTA complex of the Cd^{2+} Koryta and Kössler used streaming mercury electrode to eliminate the kinetic member.

In our earlier investigations [3] we had shown that on streaming mercury electrode every alkali metal ion, further Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} gave excellent polarographic waves. So, using the streaming mercury electrode, it is possible to study the complexes of these ions polarographically.

Experimental

The experiments were carried out with a modified streaming mercury electrode, described in a previous article [4], the polarograms were registered with Radiometer polarograph Type PO 3.

As supporting electrolyte recrystallized $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{I}$ was used in 0.10 - 0.12 concentration. The pH of the solutions were adjusted with 0.1 HCl or $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$ solution. The $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH}$ solution was freed from carbonates with strongly basic anion exchange resin (Amberlite IRA-400). The investigated solutions contained the complexforming in 100-50 mg/25 ml concentration and the alkali or alkaline-earth metal ion in $1.6 \cdot 10^{-3}$ concentration.

Results and Discussion

From some pre-experiments it was clear, that the constant pH of the solutions could not be secured by employing buffer-systems, because then a disturbing kinetic hydrogen wave exhibited in the nearly neutral or slightly acidic solutions.

If buffer-system is not used, the experimentally examined pH-region is confined to acid side by the appearance of the hydrogen wave according to the hydroxonium ion reduction. In the presence of NTA this was about 4.8 - 4.9 pH, in the presence of EDTA about 4.5 pH, but this value depend on the concentration of the acid too. It is interesting that the EDTA gives about pH 5 a second wave too, which is probably in accordance with some non-ionized proton reduction (e.g. to the $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-} + e \rightarrow [\text{HY}]^{3-} + \text{H}$ electrode process) and in the environment of the cathode it has not any essential influence on the pH either.

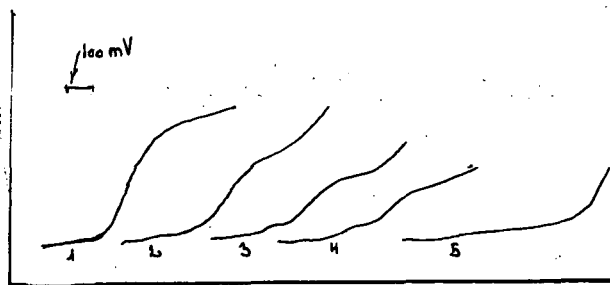


Fig. 1.

The variation of the strontium wave at various values of the pH in a solution containing NTA. Streaming mercury electrode; 0.1 m $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{I}$.

Each curve starts at -1.5 V.

Curve 1:	$0.8 \cdot 10^{-3}$ m Sr^{2+}	0 m NTA	
Curve 2:	$0.8 \cdot 10^{-3}$ m Sr^{2+}	2.09 m NTA	pH = 5.8
Curve 3:	$0.8 \cdot 10^{-3}$ m Sr^{2+}	2.09 m NTA	pH = 6.6
Curve 4:	$0.8 \cdot 10^{-3}$ m Sr^{2+}	2.09 m NTA	pH = 7.0
Curve 5:	0 m Sr^{2+}	2.09 m NTA	

Figure 1. shows the changing of the Sr^{2+} wave at different pH in solution containing NTA.

Table I. shows the data obtained by the polarographic examination of the NTA and EDTA complexes of some alkaline-earth metal ions.

Table I

Examined system	Concentration of the complex-forming	pH	$\frac{i_l}{i_d}$	$\log K_{MZ}$ measured :	$\log K_{MZ}$ in literature
Sr^{2+} -NTA	$2.09 \cdot 10^{-2}$	5.0	0.843	5.68	4.98
		5.8	0.448	5.71	
		6.6	0.256	5.28	
		7.0	0.184	5.07	
Mg^{2+} -EDTA	$6.85 \cdot 10^{-3}$	4.15	0.442	10.46	8.69
		4.35	0.209	10.50	
Mg^{2+} -NTA	$2.09 \cdot 10^{-2}$	4.95	0.50	6.47	5.41
Ba^{2+} -EDTA	$1.37 \cdot 10^{-2}$	5.5	0.148	8.08	7.76

According to the data of the table the disturbing effect from the accidental unnegligible velocity of the complex-dissociation cannot be noticed, though we want to clear the latter factor by further examinations perhaps with dropping mercury electrode. So it will be possible to study the dissociation velocity constants [6] with polarographic measurements.

It is also remarkable that the appearance of the second wave according to the reduction of the complex ion could not be noticed in either of the cases examined. The explanation of this is that the MeY^{2-} i.e. MeX^- negative charged ions cannot be in contact with a cathode of strongly negative potential [7]

Among the alkali metals the Li^+ ion forms the steadiest complex with NTA and EDTA. But polarographically in the latter experimental circumstances (using streaming mercury electrode in aqueous solution at 10^{-2} m complexforming concentration) the lowering of the height of the Li^+ wave could not be noticed up to pH = 10. This phenomenon can be explained by the fact that the Li^+ complex dissociates with great velocity.

But if the composition of the medium is changed so that it should be favourable to the formation of a complex, the existence of alkali metal complex can be polarographically demonstrated. So in 50 % aqueous alcoholic solution of $0.25 \text{ m } [\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{OH} + 0.25 \text{ m } (\text{N}(\text{CH}_3)_4)_2 \text{H}_2\text{Y}$ at $4 \cdot 10^{-3} \text{ n Na}^+$ -ion concentration an oscillopolarographic $\frac{dV}{dt}$ - V curve could be made (Fig. 2.), on the cathode

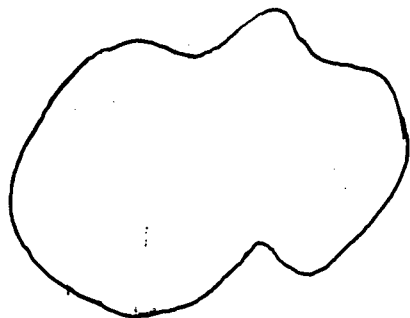


Fig. 2.

Oscillographic $\frac{dV}{dt}$ - V curve of a solution containing Na^+ and EDTA. The curve starts at -1.3 V.

branch of which two cut-ins could be noticed.

From the -2.0 V potential value belonging to the first cut-in it is probable, that it corresponds to the reduction of the free Na^+ ions. The potential value belonging to the second cut-in is -2.4 V; here the reduction of the Na-EDTA complex, i.e. at an anod process the solution of Na as a complex takes place.

The changing of the oscillogram in time is interesting, too. After preparing the solution, on the cathode branch only the first cut-in could be noticed, in a few minutes it became smaller and smaller and the second cut-in developed more and more. This observation shows the formation of the Na-EDTA complex in time.

References

- [1] Koryta, J., J.Kössler : Collection Czechoslov.Chem.Communs. 15, 241 (1950).
- [2] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1955
- [3] Prosz, J., K.Györbiró: Anal.Chim.Acta 15, 585 (1956).
- [4] Györbiró, K., L. Poós: Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 9, 185 (1956).
- [5] Stradyn, Ja.P., L.K. Lepin: Zsurn. Fiziceszkoj Chimii. 32, 196 (1958).
- [6] Michel, G.: Anal.Chim. Acta 10, 87 (1954).
- [7] Schmid, R.W., C.N. Reilley: J.Am.Chem.Soc. 80, 2101 (1958).

ON THE STABILITY AND CATALYTIC ACTIVITY OF IRON(III)- TRIETHYLENETETRAMINE COMPLEX

By S. GÖRÖG and M. T. BECK

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University,
Szeged

The chemistry of iron(III)polyethylenepolyamine complexes is not well known. Therefore WANG's observation [1] that the iron(III)-triethylenetetramine /Fe(III)TETA/ complex is a very effective catalyst of the decomposition of hydrogen peroxide is of great interest.

According to WANG the four N atoms of TETA are not coplanar thus in the plane determined by Fe(III) and the two secondary N of TETA, two coordination places are free. These places are filled at the relatively high pH (pH 9-11) where the experiments were carried out by hydroxyl ions, which are displaced by OOH⁻ ion in the presence of H₂O₂. The O-O bond loosens due to intramolecular rearrangement and this intermediate easily reacts with another OOH⁻ to yield oxygen and regenerate the catalyst.

The rate of process is determined by the first reaction and thus the rate of decomposition of hydrogen peroxide can be expressed by a bimolecular rate expression:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k [(TETA)Fe(OH)_2^+][H_2O_2]$$

WANG's most decisive evidence for the above mechanism is that the Fe(III) complexes of ethylenediamine and diethylenetriamine are much smaller effective catalysts than the Fe(III)TETA, the tetraethylenepentamine complex is practically inactive. This argument is reliable only if the stability of these complexes allows their existence in a real concentration at pH 9-11. In the case of ethylenediamine and diethylenetriamine complexes it is beyond doubt that these complexes cannot exist at such a high pH for the tetraethylenepentamine complex there are no data. It would be very important to study the action of tetraethylenepentamine on the catalytic effect of Fe(III)TETA. If WANG's supposition is right inhibition effect would have to be observed. In lack of tetraethylenepentamine these planned experiments are not performed.

We carried out kinetic experiments to learn more about this system. The reaction was followed by permanganometric determination of non-decomposed hydrogen peroxide.

It was stated that the rate of the reaction is strongly influenced by hydrolysis and to obtain well reproducible result one must work under strictly defined experimental conditions.

Experiments showed that during the catalytic decomposition of hydrogen peroxide the TETA is oxidized. This oxidation leads to the gradual decomposition of the complex and so the reaction becomes slower and slower. The oxidation of TETA during the decomposition:

tion was quantitatively studied [2]. The oxidation of TETA takes place parallel to the decomposition of hydrogen peroxide: this process is also catalysed by the Fe(III)TETA complex. A consequence of the oxidation of TETA is the decrease of bimolecular velocity "constant" in time.

In the case of smaller concentration of TETA (10^{-3} mol/l) this oxidation involves an interesting phenomenon: the relative quantity of catalytically decomposed hydrogen peroxide firstly increases with increasing Fe(III) concentration, after reaching a maximum slowly decreases to a limit value. This maximum curve of conversion can be explained as follows: The rate of the oxidation of TETA increases more quickly than that of the decomposition of hydrogen peroxide with increasing the Fe(III) concentration. Over certain Fe(III) concentration the TETA which is necessary for the catalytic decomposition of hydrogen peroxide is oxidized in initial stage of reaction and during this time the extent of decomposition of hydrogen peroxide is small.

In the case of higher concentration of TETA ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) the rate of reaction is not strictly proportional to the Fe(III) concentration. The rate constant calculated according to the bimolecular expression increases with increasing concentration of Fe(III). When the Fe(III) concentration is higher than 10^{-5} mol/l the catalytic effect of colloid Fe(OH)₃ has to be taken into consideration.

The rate of decomposition reaction depends on the pH. WANG's equation refers only to a given pH. On the basis of WANG's data we found that the rate constant of following equation is independent of pH:

$$-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k \frac{[Fe(III)TETA][HO_2^-]}{[OH^-]^{0.7}}$$

The effect of hydroxyl ions is a double one. On the one hand, the hydroxyl ions promote the formation of perhydroxyl ions, on the other, they compete with the perhydroxyl ions for the coordination places of catalyst molecule. This supports the view that the perhydroxyl ions are built into the complex, however, we don't know whether the perhydroxyl ion should occupy one or two coordination place(s).

We had to know the stability constant of the Fe(III)TETA complex in order to estimate the upper limit of concentration of the complex at given pH and TETA concentration. Since under our experimental conditions this value is not greater than about 10^{-6} mol/l stability constant cannot be determined by the usual methods. The catalytic properties of complex makes possible the determination of the stability constant on the basis of a new principle. The method is based on the inhibition effect of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA). Namely, the EDTA forms with the Fe(III) a very stable and catalytically inactive complex. From the extent of inhibition on the effect of EDTA the stability constant of Fe(III)TETA complex can be calculated, knowing the total concentrations, the stability constants of Fe(III)EDTA complex and the acidic dissociation constants of EDTA and TETA. Using SCHWARZENBACH's data for the stability of Fe(III)EDTA the stability constant of Fe(III)TETA was found to be $8.8 \cdot 10^{21}$. From the comparison of the inhibition effect of

EDTA and 1,2 diaminocyclohexanetetraacetic acid (CDTA) the stability constant of Fe(III)CDTA complex can be calculated, considering the different stability of mixed complexes formed with hydrogen peroxide [4], [5].

The enormous great catalytic activity of Fe(III)TETA complex makes possible the simple and accurate permanganometric determination of minute amount of Fe (0.03 - 1.2 μ g) [6].

References

- [1] Wang, J.H.: J. Am. Chem. Soc. 77, 4715 (1955).
- [2] Görög, S., M.T. Beck: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 91 (1957).
- [3] Beck, M.T., S. Görög: Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 59 (1958).
- [4] Ringbom A., S. Siitonen, B. Saxén: Anal. Chim. Acta 16, 541 (1957).
- [5] Beck, M.T., B. Csizsár: Unpublished data.
- [6] Görög, S., M.T. Beck: Magyar Kémiai Folyóirat (in press).

ON THE DISTINGUISHED POINTS OF THE COMPLEX FORMATION FUNCTION

By P. HUHN and M.T. BECK

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University,

Szeged

The complex formation function (average coordination number) introduced by BJERRUM and LEDEN

$$\bar{n} = \frac{C_X - [X]}{C_{Me}}$$

taking into consideration the successive equilibria, can be written in the following form:

$$\bar{n} = \frac{\sum_{j=0}^N j K_j [X]^j}{\sum_{j=0}^N K_j [X]^j} \quad (1)$$

Certain points of this function have peculiar properties. According to BJERRUM the reciprocal values of the free ligand concentrations in the so called "half value points" ($\bar{n} = n-1/2$) give directly the values of the equilibrium constants K_n . We stated those relations of the constants which render possible the very good approximation of the formation constants. Nevertheless it must be noted that the half value points have no exact chemical meaning.

In contrast to this the so called integer value points of formation function have the following chemical meaning: when $\bar{n} = n$ the concentration of MeX_n

$$[MeX_n] = \frac{K_n [X]^n}{\sum_{j=0}^N K_j [X]^j} C_{Me} \quad (2)$$

reaches its maximal value. This can be easily seen differentiating (2) and this is valid independently of the relation of the constants.

Experimental methods were elaborated to determine the the integral value points of the formation function. These methods make it possible to control the reality of the formation constants estimated by the usual methods.

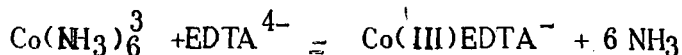
The details of this work will be published in Acta Chimica Hungarica.

HETEROGENEOUS CATALYSIS OF EXCHANGE AND REDOX REACTIONS OF COMPLEX COMPOUNDS

By M.T. BECK and I. BÁRDI

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University,
Szeged

A great deal of observations show that materials with large surface can increase the rate of certain complex reactions. SCHWARZ and KRÓNIG [1] transformed the hexammine - Co(III)-chloride into chloropentammine Co(III)-chloride by applying active carbon as catalyst. SCHILOW and NYEKRASOV [2] pointed out that different Co(III) complexes are adsorbed on active carbon and partly reduced. BJERRUM applied the catalytic effect of active carbon to determine the stability constants of different Co(III) complexes [3] and to prepare hexammine Co(III) salts [4]. The catalytic effect of charcoal was used for preparation of many Co(III) complexes by BAILAR and WORK [5]. SCHWARZENBACH [6] used charcoal activated by palladium to prepare the Co(III)-ethylenediaminetetraacetic acid complex by the following exchange reaction



Our work aimed firstly to obtain data on the mechanism of the catalysis, further to simplify the preparation of some Co(III) complexes by applying the catalytic effect of active carbon.

In order to elucidate the mechanism of catalysis the system $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ - EDTA - active carbon was studied in solution with and without buffer.

Experiments were carried out as follows. The reaction mixture was composed in a 250 ml measuring flask. The concentrations of solutions for hexammine Co(III)-chloride were always 0.008 mol/l. The solution was intensively stirred by vibration stirrer. The reaction begins on addition of active carbon. After this from time to time samples were pipetted from the solution and filtered from the charcoal. The reaction was followed by measuring the absorbancy of these samples by Beckman B spectrophotometer at 540 m μ in 5 cm cells.

The effect of temperature, pH and the concentration of EDTA and the catalyst on the rate of reaction was examined. It was established that the rate of reaction is proportional to the concentration of EDTA and inversely proportional to the concentration of hydrogen ions. On increasing the amount of catalyst the velocity of reaction first increases then it reaches a maximum. Further increasing the amount of active carbon the conversion decreases. This can be interpreted by the reducing effect of the active carbon. The reduction of

Co(III) complexes in the presence of active carbon was definitely proved.

Fig. 1 shows the effect of temperature on the rate of reaction. The activation energy of the catalysed exchange reaction was found to be 18 kcal as it can be seen from Fig. 2.

Similar experiments were also carried out with aquopentammine-Co(III) and chloropentammine Co(III) complexes, however, in these cases the rate of exchange reaction is extremely great. Consequently it would be a plausible explanation for the mechanism of exchange reaction that the active carbon catalyses the hexammineCo(III) - aquopentammineCo(III) transformation. Since the velocity of this transformation - according to our investigations - is smaller than that of the exchange reaction, this interpretation must be out of consideration.

On the basis of kinetic investigations the most probable explanation is that under the influence of adsorption the coordination sphere of the adsorbed complex loosens. The collision of the adsorbed complex with ligand - which forms a thermodynamically more stable complex - is more effective than the collision in the solution. Naturally, the loosening of the coordination sphere is inversely proportional to the symmetry of the complexes. The experimental findings are in accordance with this view: the hexammineCo(III) reacts faster than the aquopentammineCo(III) or the chloropentammine Co(III) complexes.

As was mentioned above the catalysis by active carbon was successfully applied to prepare hexammineCo(III) salts. The effect of catalysis was interpreted as the catalysis of equilibration between the different Co(III) complexes. In our opinion the charcoal plays a role in the oxidation of Co(II), too. The catalysis of oxidation was easily demonstrated in the case of Co(II) glycylglycine complex. As it is well known the oxidation of this complex by molecular oxygen takes place in two steps. At higher pH the formation of a brown intermediate can be observed, while at lower pH (pH 5-7) the end product - Co(III) glycylglycine complex - forms immediately. In the presence of active carbon the red end product is formed immediately at higher pH.

Experiments were carried out in order to establish whether the active carbon can catalyse the reduction of Co(III) complex by different reducing agents. It was found that the charcoal can catalyse the reduction processes, too. For example, it was stated that in the presence of active carbon the chloropentammineCo(III)-chloride is reduced by ascorbic acid. In acidified medium the reduction takes place with a measurable rate, while about pH 5 the reaction is immediate (Fig. 3.) Under these circumstances the hexammineCo(III)-chloride cannot be reduced.

The exchange reactions catalysed by charcoal were used for preparative purposes, too. We prepared the Co(III) glycylglycine complex and pointed out that it is the same as the product of the irreversible oxidation of Co(II) - glycylglycine. The details of that work are given in another paper [7].

The preparation of tris-acetylacetonateCo(III) complex from different ammine complexes of Co(III) has thoroughly been studied. In the course of that work the tris-acetylacetonateCo(III) was prepared with good yield from

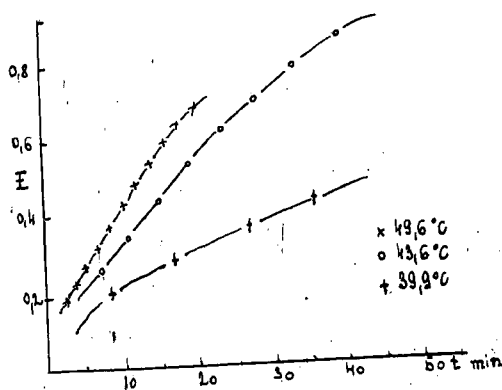


Fig. 1.

Effect of temperature on the reaction between $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ and EDTA in buffered solution.

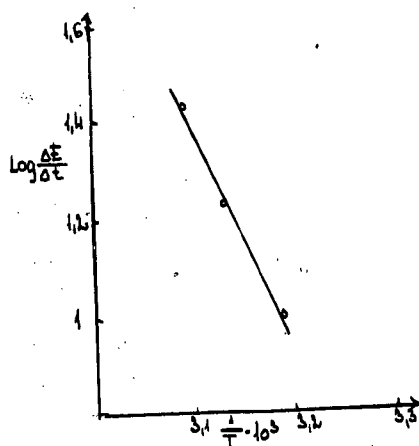


Fig. 2.

The velocity of the reaction between $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ + EDTA as function of $1/T$.

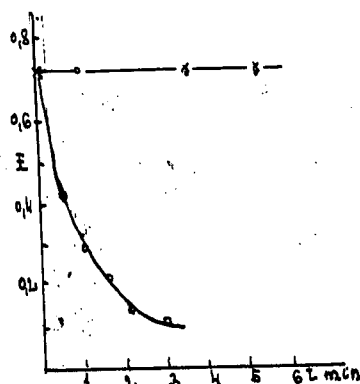


Fig. 3.

Reduction of chloropentammine - $\text{Co}(\text{III})$ chloride by ascorbic acid in the presence of charcoal at pH 1.

hexammineCo(III)-chloride with acetylacetone in the presence of charcoal. ChloropentammineCo(III) chloride and aquopentammineCo(III)-chloride react with acetylacetone faster than the hexammine complex does, the reaction takes place - although with a more lower rate - even in the absence of active carbon. On applying the acetylacetone in excess the yield decreases since a reduction of the Co(III) complexes by acetylacetone occurs. This reduction is proved by isolation of bisacetylacetoneCo(II) complex from the solution. During our experiments it was observed that on varying the experimental conditions the tris-acetylacetone-Co(III) complexes obtained are of different colour. We thoroughly studied this problem taking into consideration an observation of FERNELIUS [8] that this complex exists in different crystal forms. Namely the existence of stereoisomers of tris-acetylacetoneCo(III) would solve the essential problem of the structure of acetylacetonate complexes whether the two oxygens of acetylacetonate are equivalent or not. The experiments - completed by crystallographic and X ray diffraction studies for which thanks are due to Dr. GY. GRASSELLY and Mr. D. KIRÁLY - proved beyond doubt that in this case no stereoisomerism exist.

References

- [1] Schwarz, R., W. Krönig : Ber. 56, 208 (1923).
- [2] Schilow, N. B. Nyekrassow: Z. phys. Chem. 118, 79 (1925).
- [3] Bjerrum, J.: Metal ammine formation in aqueous solution (Copenhagen, 1941) p. 241.
- [4] Bjerrum J., J.P. McReynolds: Inorganic Syntheses Vol. II. (New York, 1946) p. 216.
- [5] Bailar, J.C., J.B. Work: J. Am.Chem.Soc. 67, 176 (1945).
- [6] Schwarzenbach, G.: Helv. Chim. Acta 108, 839 (1949).
- [7] Beck, M.T., S. Görög: Acta Phys. Chem. Szeged 4, (S 62) (1958).
- [8] Fernelius, W.C.: Inorganic Syntheses Vol. V. (New York, 1957) p. 188.

I N D E X

Z. G. Szabó: Opening Address	1
Á. Kiss: Lichtabsorption der Komplexe der Ionen mit Gleicher d-Elektronenzahl	3
J. Császár: Über die Lichtabsorption der Metallkomplexe des Bis- (Salicylaldehyd)-Äthylendiimins und Bis-(Acetylaceton)- Äthylendiimins	9
E. Horváth: Lösungsmiteleinfluss auf die Lichtabsorption der Chelat- komplexe	13
B. Császár: Spektrophotometrische Untersuchungen über die Tiron- Komplexe von Uran(VI) und Kupfer(II)	17
F. J. Gilde: On the Absorption Spectra of Octahedral Cyanide Com- plex Ions of Transition Metals	21
M. I. Bán: Absorption Spectra of Inorganic Coördination Complexes II. Bands Assigned to Symmetry Forbidden Electronic Transitions in the Absorption Spectra of Complex Cyanids of Some Transition Metals	27
E. Pungor, K. Burger, E. Schulek: Investigation of the Halide Com- plexes of Interhalogene Compounds	34
A. Messmer, O. Szimán: Metal Complexes of Pseudoaromatic Nitro- gen-Chelates	36
S. Herzog: Über die Stabilisierung Ungewöhnlich Niedriger Oxydations- stufen des Chroms, Vanadins und Titans mit 2,2' - Dipyridyl	42
G. Bor: Bindungsprobleme der Cyanidkomplexe der Übergangsmetal- len im Lichte ihrer Infrarotspektren	44
A. A. Vlcek: Polarographie der Kobalt-Komplexe	49
L. Kiss: Über das Polarographische Verhalten Einiger Acetylaceton- Komplexe	53
J. Nyilasi: Kinetische Untersuchungen über Zerstörung von Kupfer- aminkomplexe	56
M. T. Beck, S. Görög: Mutual Catalysis in System Co(II)-Glycyl- glycine-Ascorbic Acid-Oxygen	62

K. Györbiró: Polarographic Investigation of the Complexonates of Alkaline-Earth Metals and Alkali Metals	66
S. Görög, M. T. Beck: On the Stability and Catalytic Activity of Iron(III)-Triethylenetetramine Complex	70
P. Huhn, M. T. Beck: On the Distinguished Points of the Complex Formation Function	73
M. T. Beck, I. Bárdi: Heterogeneous Catalysis of Exchange and Redox Reactions of Complex Compounds	74